

N° D'ORDRE

1

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Maurice FLUCHAIRE

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

1^{re} Thèse. - CONDENSATIONS PAR LES ALCOOLATES MAGNÉSIENS MIXTES

2^e Thèse. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues en Juillet 1926, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD

Président.

R. LOCQUIN

P. JOB

Examineurs.

LYON

IMPRIMERIE C. ROCHE

13. Rue de la Bombarde, 13

1926

N° D'ORDRE

1

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Maurice FLUCHAIRE

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

1^{re} Thèse. - CONDENSATIONS PAR LES ALCOOLATES MAGNÉSIENS MIXTES

2^e Thèse. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues en Juillet 1926, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD .	<i>Président.</i>
R. LOCQUIN . . .	} <i>Examineurs.</i>
P. JOB	

LYON

IMPRIMERIE C. ROCHE

13. Rue de la Bombarde, 13

1926

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, * O., * I., * , membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÖHLER, * O., * I., * .

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, * , * I. — R. DUBOIS, * , * I., * .
GÉRARD, * O., * I., * . — RIGOLLOT, * , * I.
VAUTIER, * I.

Professeurs

MM. THOVERT, * , * I., * . . . *Physique.*
DEPÉRET, * O., * I., * . . . *Géologie.*
KÖHLER, * O., * I., * . . . *Zoologie.*
OFFRET, * , * I., * . . . *Minéralogie théorique et appliquée.*
LE VAVASSEUR, * , * I. . . . *Calcul différentiel et intégral.*
DULAC, * , * I. *Mathématiques pures.*
MASCART, * , * I., * *Astronomie physique.*
GRIGNARD, * O., * I., * P.N. *Chimie générale.*
SIRE, * A. *Mécanique rationnelle et appliquée.*
COUVREUR, * , * I. *Physiologie générale et comparée.*
MEUNIER, * , * I. *Chimie industrielle.*
COUTURIER, * I., * *Chimie agricole.*
BEAUVÉRIE, * , * I., * . . . *Botanique.*

Professeurs titulaires sans chaire

MM. VANEY, * , * I. *Zoologie.*
LOCQUIN, * , * I. *Chimie générale.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. DOUIN. *Botanique.*
X..... *Chimie industrielle.*
RICHE, * I. *Géologie.*
JOB, * I. , *Chimie physique.*
DÉJARDIN. *Physique.*
BONNET, * I. *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
ROMAN (F), * I. *Géologie agricole.*
MAYET, * , * I. *Anthropologie.*
PELOSSE, * A. *Sériciculture.*
CLÉMENT, * I., * *Physiologie.*
DONCIEUX, * I. *P. C. N. supérieur.*
SEYEWETZ, * , * I. *Matières colorantes artificielles.*

Secrétaire

Mme NÉTIEN, * A.



A M. LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

Membre de l'Institut,

*Professeur de Chimie générale à la Faculté des Sciences
de Lyon,*

Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle.

Hommage de profonde reconnaissance.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

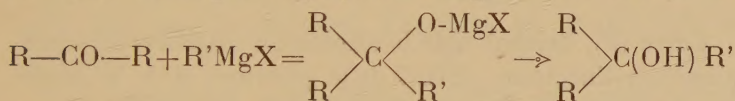
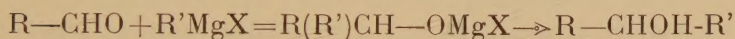
CONDENSATIONS

PAR LES

ALCOOLATES MAGNÉSIENS MIXTES

INTRODUCTION

L'action des halogénures d'alcoylmagnésium sur les aldéhydes et les cétones donne naissance à des alcools (1),



mais le rendement est plus ou moins affaibli par des phénomènes secondaires qui détruisent les matières premières ou l'alcool formé.

La connaissance approfondie de ces anomalies a permis d'améliorer la réaction principale, et, dans certains cas, doté la science chimique de techniques nouvelles.

La réduction, l'énolisation, la déshydratation par les composés organo-magnésiens ont fait l'objet de nombreux travaux.

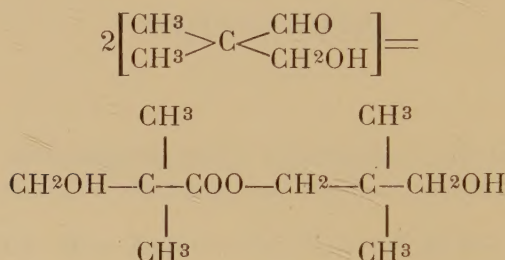
La condensation fut bien moins étudiée. Si beaucoup de chercheurs l'observèrent, très peu parvinrent à

(1) V. Grignard, *Ann. Ch. et Phys.*, 1901, t. 24 (7^e s.), p. 433

caractériser les produits qu'ils avaient obtenus. Ces derniers peuvent être en effet le résultat de la superposition de plusieurs réactions.

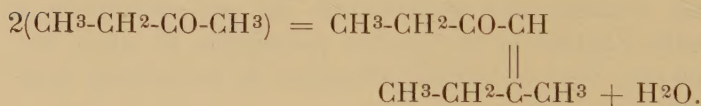
C'est ainsi qu'en faisant agir de l'iodure de méthylmagnésium sur du benzaldéhyde (1), il se forme de la phénylstyrylcétone par condensation de l'aldéhyde avec l'acétophénone provenant de la déshydrogénation du carbinol.

Franke et Kohn (2), en traitant le formisobutyraldol par l'iodure d'éthylmagnésium, obtinrent l'hydroxypivaloate du diméthyl-2-2 propanediol-1-3.



Carré (3), faisant agir le bromure d'orthoxylylmagnésium sur l'acétone, obtint de la phorone et 1 % seulement d'alcool.

Pariselle et Simon (4), par action du bromure d'isopropylmagnésium sur la méthyléthylcétone, obtinrent une quantité notable de méthyl-3 heptène-3 one-5,



MM. Grignard et Escourrou (5), dans l'action des

(1) J. Marshall, *Chem. Soc.*, 1915, t. 107, p. 509.

(2) *Monats.* 1904, t. 25, p. 866.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1909, t. 5, p. 486.

(4) *C. R.*, 1921, t. 173, p. 86.

(5) *C. R.* 1923, t. 176, p. 1860. — Thèse doctorat Lyon 1925 Escourrou.

alcoolates sodiques et aluminiques n'avaient pas provoquées.

Au cours de ces opérations j'ai mis en évidence leurs propriétés énoisantes.

Pour compléter cette étude, j'ai recherché l'influence de la nature de l'halogène, celles de la classe de l'alcool et de la grandeur du radical alcoolique sur leur activité.

Pour la clarté de l'exposition le présent mémoire sera divisé comme suit :

PREMIÈRE PARTIE. — *Préparation de quelques matières premières.*

1^o Alcoolates magnésiens mixtes.

2^o Aldéhydes.

3^o Cétones α -éthyléniques.

4^o Cétones saturées.

DEUXIÈME PARTIE. — *Etude des produits de condensation.*

1^o Condensation des aldéhydes.

2^o Condensation des aldéhydes avec les cétones.

3^o Condensation des cétones :

a) Méthylcétones aliphatiques ;

b) Cétones symétriques aliphatiques ;

c) Méthylcétones α -éthyléniques.

4^o Sur l'action énoisante des alcoolates magnésiens mixtes.

TROISIÈME PARTIE. — *Comparaison de l'aptitude condensante de divers alcoolates magnésiens mixtes.*

1^o Influence de la nature de l'halogène.

2^o Influence de la grandeur du radical alcoolique.

3^o Influence de la classe de l'alcoolate.

Ce travail a été entièrement effectué dans le Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lyon.

Avant d'en entreprendre l'exposé, je me fais un devoir d'offrir à M. le Professeur Grignard l'hommage de ma profonde reconnaissance. M'encourageant et me guidant au cours de ces recherches, il me fit, par ses conseils éclairés, profiter de sa haute compétence scientifique.

Je suis heureux de pouvoir remercier ici mes maîtres, professeurs et chefs de travaux de l'Ecole de Chimie Industrielle pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu me témoigner.

Que la Société Chimique des Usines du Rhône, dont la générosité m'a permis l'accomplissement de ce travail, reçoive aussi l'expression de ma vive gratitude.

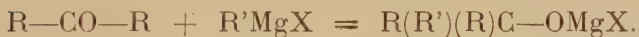
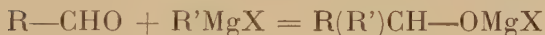
PREMIÈRE PARTIE

Préparation des Matières Premières

CHAPITRE PREMIER

ALCOOLATES MAGNÉSIENS MIXTES

Les alcoolates magnésiens mixtes se forment par action des alcools, des aldéhydes ou des cétones sur les halogénures d'alcoylmagnésium.



Au cours de nos recherches, nous avons utilisé presque exclusivement les alcoolates préparés par action d'une quantité calculée d'alcool sur un magnésien préalablement titré.

Les magnésiens employés furent l'iodure d'éthyl-, le bromure d'éthyl-, et le chlorure de butylmagnésium.

Les deux premiers furent obtenus de la même façon. Nous ne décrirons que la préparation de l'iodure d'éthylmagnésium.

Un tiers de molécule de magnésium en tournure (8 gr.) est placé dans un ballon de 500 cc. surmonté d'une allonge double portant un entonnoir à robinet et un

réfrigérant à boules terminé par un tube à chaux sodée. D'autre part, on prépare un mélange de 55 gr. d'iodure d'éthyle avec son poids d'éther absolu. L'éther halogéné est employé en léger excès (5 %) sur la quantité théorique pour compenser en partie la perte provoquée par la réaction secondaire (1) :



On introduit dans le ballon 10 cc. d'éther absolu et 10 cc. de mélange. On amorce la réaction par un léger chauffage au bain-marie, puis on la modère par l'addition rapide de 40 gr. d'éther. Le reste du mélange contenant l'iodure est ajouté régulièrement en 45 minutes. On termine l'opération par un chauffage de 10 minutes à douce ébullition.

La formation du chlorure de butylmagnésium fut amorcée au moyen d'un peu d'iode, l'ébullition étant maintenue par chauffage extérieur pendant l'addition du chlorure; la réaction complète demanda 3 heures.

Nous avons dosé par l'iode, selon la méthode décrite par MM. Job et Reich (2) la quantité de magnésien formée.

Les rendements moyens, calculés par rapport au métal, furent de :

- 85 % pour l'iodure d'éthyle,
- 87 % pour le bromure d'éthyle,
- 79 % pour le chlorure de butyle.

Nous avons étudié une méthode plus économique de préparation des alcoolates magnésiens mixtes.

On sait que les composés organométalliques symétriques $\text{R}^2\text{Me}''$ donnent naissance à des composés mixtes $\text{RMe}''\text{X}$ sous l'action des halogénures métalliques.

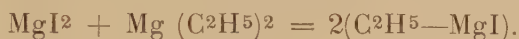
(1) *C. R.* 1912, t. 155, p. 213.

(2) *Bull. Soc. Chim.* 1923, t. 33, p. 1414.

P. Wolf (1), faisant agir HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 sur le mercure-dibenzyle, a obtenu le chlorure, le bromure et l'iodeure de benzylemercure.

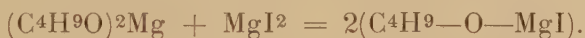


P. Jolibois (2) a montré que le magnésium-diéthyle, insoluble dans l'éther, se dissout dans l'éthéroïdure de magnésium en donnant un produit doué des propriétés des magnésiens mixtes. MM. Jobet Dubien (3) ont démontré depuis que la formule de ces derniers est RMgX et non $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{MgX}_2$. Il se produit la réaction suivante :



Nous nous sommes demandé si les alcoolates symétriques de magnésium ne pouvaient pas donner des alcoolates mixtes sous l'influence des halogénures de Mg.

Nous avons trouvé qu'un mélange moléculaire de butylate et d'éthéroïdure de magnésium a bien les mêmes propriétés et la même activité condensante que le butylate iodomagnésien.



Nous avons préparé le butylate de magnésium de plusieurs façons. Soit par chauffage à reflux au bain d'huile d'un mélange de magnésium en tournure et d'alcool butylique en proportions théoriques, jusqu'à ce qu'il ne restât plus qu'une masse blanche poreuse et que l'ébullition eût complètement cessé.

Soit par chauffage d'une solution étherée d'alcool butylique avec la quantité théorique d'amalgame à 5 % de magnésium, préparé selon la technique indiquée par M. L. Meunier. (4)

Un dixième de molécule de cet alcoolate (peu soluble dans le mélange réactionnel) agissant sur 36 gr. de butanal, dans 70 gr. d'éther, en condense 70 % en deux heures.

(1) *Berichte*. 1913, t. 46, p. 64.

(2) *C. R.* 1912, t. 155, p. 353.

(3) *Bull. Soc. Chim.* 1926, t. 39, p. 583.

(4) *Bull. Soc. Chim.* 1902, t. 27, p. 294.

Nous avons préparé d'autre part l'éthérobromure et l'éthéroïodure de magnésium par action d'une solution éthérée d'halogène sur le métal suivant la méthode de Menshutkin (1). Nous avons constaté que ces produits ne condensent à peu près pas les aldéhydes.

Mais quand on ajoute un vingtième de molécule d'éthéroïodure à la même proportion de butylate de magnésium, il se produit une violente ébullition, le butylate se dissout rapidement, et le mélange agissant ensuite sur 36 gr. de butanal, dans 160 gr. d'éther, en condense 80 % en 30 minutes. Il est donc bien plus actif que l'alcoolate qui a servi à le former, et donne les mêmes résultats qu'un dixième de molécule de butylate iodo-magnésien. Nous montrons dans la Troisième Partie de ce mémoire l'activité de ce dernier.

Le nombre des alcoolates fournis par cette méthode est limité par la faible réactivité du magnésium sur les alcools, même en présence de catalyseurs.

Avant que ces travaux n'aient été publiés (2), Meerwein et Schmidt (3) ont décrit un mode de préparation des alcoolates magnésiens mixtes, *en milieu alcoolique*, présentant les plus grandes analogies avec celui que nous avons employé. Ces auteurs font agir une solution alcoolique d'acide chlorhydrique ou de chlorure de magnésium sur l'alcoolate de magnésium ou le métal lui-même.

(1) *Zeit. f. anorg. chem.* 1906, t. 49, p. 34 et 207.

(2) Nous en avons cependant donné un résumé au cours de la séance de Novembre 1925 de la Section Lyonnaise de la Société Chimique de France.

(3) *Lieb. Ann.* 1925, t. 444, p. 221.

CHAPITRE DEUXIÈME

ALDÉHYDES

ETHANAL

J'ai utilisé le procédé de Hollmann (1) : distillation du paraldéhyde en présence d'une trace d'acide sulfurique. Le produit obtenu était séché à plusieurs reprises sur du chlorure de calcium en poudre, puis redistillé.

PROPANAL

J'ai oxydé catalytiquement sur l'argent l'alcool propylique normal, suivant le procédé de MM. Moureu et Mignonac (2).

Le laboratoire de catalyse était constitué par un tube de verre renfermant deux trainées d'amiante argentée. Deux entrées d'air, dont le débit était mesuré par un tube de Pitot, permettaient de conduire l'oxydation dans les meilleures conditions. Deux thermomètres indiquaient les températures. La vitesse d'addition de l'alcool était réglée par un tube capillaire de longueur et diamètre déterminés, fonctionnant sous pression constante. Le chauffage était assuré par un four électrique dont l'enroulement permettait de chauffer indépendamment les deux masses catalysantes.

L'amiante argentée fut préparée selon les indications

(1) *Zeits. für physik. Chemie* 1903, t. 43, p. 131.

(2) *Bull. Soc. Chem.* 1921, p. 88.

des auteurs du procédé. De petits carrés de trois à cinq millimètres de côté furent découpés dans du carton d'amiante, imprégnés d'une solution de nitrate d'argent à 25 %, et séchés une heure à 110°. Ils furent imbibés d'une solution d'aldéhyde formique à 40 %, et portés de nouveau à l'étuve. Le traitement au formol fut répété trois fois. La masse obtenue fut chauffée à 400° pendant deux heures dans le tube même qui servit à l'oxydation.

L'appareil recevant les produits de réaction était particulièrement soigné en raison de la volatilité du propanal. Il comprenait :

1° Un ballon tubulé de 125 cc. faisant suite au laboratoire de catalyse.

2° Un tube à boules en U, muni d'une tubulure à la partie inférieure, et placé dans une cloche de verre recevant un mélange de glace et de sel.

3° Une colonne de lavage des gaz, de 60 centimètres de hauteur sur 5 de diamètre, remplie aux deux tiers d'anneaux de verre de 1 centimètre de diamètre et de hauteur. Le remplissage était recouvert d'une solution de bisulfite de soude à 50 %, l'émulsion formée par le passage des gaz se résolvant dans le tiers supérieur de la colonne.

Quelques robinets et pinces de Mohr permettaient de retirer à n'importe quel moment les produits de réaction. Il était indispensable en effet de ne pas laisser la combinaison bisulfitique se prendre en masse dans l'appareil.

Mode opératoire. — Je chauffais les catalyseurs à 280°. Je faisais arriver l'alcool puis l'air. L'oxydation commençait de suite et la température s'élevait rapidement à 320°. Je la maintenais en agissant sur le chauff-

fage extérieur et sur la quantité d'air admise. Celle-ci était en moyenne de un litre par minute. L'alcool était en excès de 30 %.

Le liquide condensé contenait 10 à 15 % de propanal, le reste étant de l'alcool propylique aqueux. La majeure partie de l'aldéhyde se trouvait sous forme de combinaison bisulfite. Je faisais bouillir cette dernière en présence de carbonate de soude. Le propanal brut était séché sur du sulfate de magnésie calciné, distillé, séché sur du chlorure de calcium pour enlever les dernières traces d'eau et d'alcool, puis redistillé.

Le rendement atteignit 65 % de l'alcool mis en œuvre malgré les nombreuses causes de pertes: formation de produits d'oxydation plus avancée, entraînement par les gaz résiduaux, entraînement par l'acide carbonique pendant la décomposition de la combinaison bisulfite et aldolisation au contact du sulfite de soude formé.

BUTANAL

Je l'ai préparé, soit par oxydation chromique, soit par oxydation catalytique sur l'argent de l'alcool butylique.

Oxydation chromique. — Par la première méthode j'ai obtenu des rendements variant de 55 à 60 % en opérant de la façon suivante : 400 gr. d'alcool butylique sont placés dans un ballon de 3 litres, dont le bouchon porte un thermomètre, une boule à robinet et une tubulure reliée à un long réfrigérant descendant.

On prépare à chaud le mélange : 500 gr. bichromate de potassium, 350 gr. acide sulfurique concentré et 1100 gr. eau, contenant la quantité théorique de bichromate et la moitié seulement de l'acide sulfurique.

On l'ajoute en une heure à l'alcool porté au préalable à 90°. On règle le chauffage extérieur de façon que distillent pendant ce temps 150 gr. de liquide environ.

Dès que l'addition est terminée, on ajoute par portions 250 gr. acide sulfurique dilués dans 500 gr. eau, pour dissoudre les résines formées pendant l'oxydation. On maintient une ébullition très vive de façon à entraîner la couche huileuse en 30 minutes.

Comme sous-produit on obtient du butyrate de butyle.

Oxydation catalytique. — J'ai utilisé le même appareil et le même mode opératoire que pour la préparation du propanal. Le même catalyseur, très robuste, m'a servi dans les deux cas et n'a présenté des signes de fatigue qu'après plusieurs mois de travail .

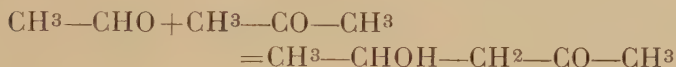
Le rendement a atteint 88 %.

CHAPITRE TROISIÈME

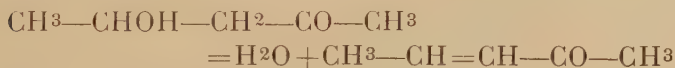
CÉTONES α -ÉTHYLÉNIQUES

ETHYLIDÈNE - ACÉTONE

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique (1), la condensation de l'éthanal avec l'acétone



s'accompagne de la déshydratation immédiate du cétol,



mais le rendement est très mauvais.

Les agents alcalins (2) (potasse caustique, carbonate de soude) et le cyanure de potassium (3) permettent d'isoler l'hydracétylacétone, que l'on déshydrate ensuite par chauffage avec de l'anhydride acétique (4), de l'acide sulfurique (5) ou de l'acide oxalique anhydre (6). Les rendements sont encore mauvais et souvent les auteurs n'en font pas mention.

(1) Beyer, *Berichte*. 1885, t. 18, p. 559, *referred*.

Knorr, *Berichte*. 1887, t. 20, p. 1105.

(2) Claisen, *Berichte*. 1892, t. 25, p. 3164.

(3) Claisen, *Liebig's Ann.*, 1899, t. 306, p. 324.

(4) Claisen, 1892, *loc. cit.*

Kohler, *Amer. Chem. Journal*, 1907, t. 38, p. 511.

Rupe et Hinterlath, *Berichte*. 1907, t. 40, p. 4764.

(5) Kyriakides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1914, t. 36, p. 663.

(6) Pauly et v. Berg, *Berichte*. 1901, t. 34, p. 2092.

Nous avons obtenu les meilleurs résultats en utilisant une méthode analogue à celle qu'employèrent MM. Grignard et Dubien (1) pour préparer la butylidène-acétone.

Comme ces auteurs nous avons :

1° Ajouté progressivement l'aldéhyde à l'acétone pour éviter, autant que possible, la condensation du premier sur lui-même ;

2° Employé un catalyseur énergétique, peu soluble dans le milieu réactionnel, de façon à limiter les phénomènes secondaires (2).

En raison de la solubilité de l'eau dans l'éthanal et l'hydracétylacétone il est difficile de maintenir constante la concentration de la solution de soude employée comme agent de condensation, cette solution se concentre et provoque des résinifications.

Nous avons tenté de nous opposer à ce phénomène en diluant les réactifs dans une grande quantité d'éther, et en saturant de sel la couche alcaline. Nous avons réussi à améliorer les rendements jusqu'à 45 %, mais l'examen de ces chiffres montre qu'il reste encore beaucoup de progrès à réaliser.

Nous avons opéré ainsi : 200 gr. d'acétone, 150 gr d'éther et 100 cc. de soude à 12 % (obtenue en diluant de la lessive à 36° Bé par la quantité calculée d'eau salée saturée) sont introduits dans un flacon de Mariotte de 1.500 cc. couché sur une machine à agiter. On ajoute en cinq heures un mélange de 150 gr. d'éthanal et 200 gr. d'acétone ; en même temps on agite à la vitesse de 110-120 secousses à la minute et on maintient la tempé-

(1) *Annales de Chimie*, 1924, t. 2, (10^e s.), p. 287.

(2) Grignard et Reif, *Bull. Soc. Chim.*, 1907, t. 1 (4^e s.), p. 114.
Grignard et Abelmann, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, t. 7, p. 638.

rature entre 12° et 15° par aspersion d'eau froide sur le flacon.

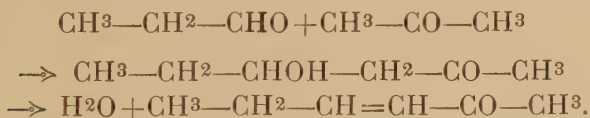
Un quart d'heure après la fin de l'addition de l'aldéhyde, on décante, puis neutralise exactement la couche étherée avec de l'acide acétique à 50 %. On la sèche sur du sulfate de magnésium calciné. On chasse l'éther et l'excès d'acétone au bain-marie.

Il n'est pas utile de distiller ensuite l'hydracétylacétone pour la séparer des résines qui l'accompagnent. La distillation lente du produit brut, en présence de 4 % de son poids d'acide oxalique anhydre, est préférable à la déshydratation du cétol pur par l'iode, selon la technique de H. Hibbert (1).

Le distillat est neutralisé et séché par du carbonate de potassium, puis rectifié pour éliminer un peu de crotonal.

PROPYLIDÈNE - ACÉTONE

MM. Barbier et Bouveault (2) ont condensé le propanal avec l'acétone en présence de soude caustique en milieu homogène. Dans ces conditions ils ont obtenu directement la cétone éthylénique, car le cétol s'est déshydraté au fur et à mesure de sa formation.



Nous avons utilisé la méthode à deux phases qui nous avait servi à préparer l'éthylidène-acétone. Il a suffi de remplacer l'éthanal par la quantité équimoléculaire de

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1915, t. 37, p. 1748.

(2) *C. R.* 1895, t. 120, p. 1269.

propanal, et de diminuer la proportion d'éther (80 gr. au lieu de 150).

Il n'est pas utile de purifier le cétol avant de la déshydrater. Les résultats sont un peu meilleurs quand on déshydrate directement le produit brut en le distillant lentement en présence de 4 % d'acide oxalique anhydre.

Le rendement en propylidène-acétone pure, bouillant de 136 à 137°, est en moyenne de 50 % de la théorie, calculé par rapport au propanal.

Les constantes physiques de cette cétone, qui n'ont pas encore été publiées, sont les suivantes :

$$d_4^{16} = 0,8601 \qquad n_D^{16} = 1,4447.$$

$$\text{Réfraction moléculaire (1)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 30,31} \\ \text{Calculée : 29,50} \end{array} \right.$$

Exaltation due à la présence de doubles liaisons^s conjuguées.

Hexanol-4 one-2



Le cétol de la propylidène-acétone (2) est un liquide incolore, d'odeur faible mais agréable, bouillant à 83° sous 15 mm.

(1) Les indices de réfraction mentionnés dans ce mémoire ont été mesurés avec le réfractomètre de Pulfrich. Les réfractions moléculaires ont été calculées selon la formule de Lorentz et Lorenz $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{D}$ et avec les incréments d'Eisenlohr (Molekularrefraktion und Dispersion, 1922).

(2) Un résumé de ce travail a été publié au cours de la séance de Novembre 1925, de la Section Lyonnaise de la Société Chimique de France. La publication de nos recherches est antérieure à celle de M. Pastoureau et M^{lle} Zimenhoff sur le même sujet (C. R. 1926, t. 182, p. 323).

Analyse.—Matière=0,3010; CO²=0,6837; H²O=0,2810.

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹² O ²
C %	61,95	62,07
H %	10,44	10,34

Constantes physiques :

$$d_4^{13} = 0,9639 \quad n_D^{13} = 1,4353.$$

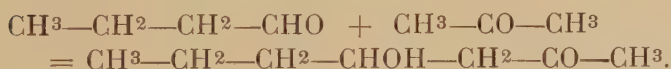
$$\text{Réfraction moléculaire} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 31,42.} \\ \text{Calculée : 31,44.} \end{array} \right.$$

BUTYLIDÈNE - ACÉTONE

Cette cétone fut préparée par Weizmann et Garrard (1) en condensant le butanal avec l'acétone en présence de soude solide.

MM. Grignard et Dubien (2) obtinrent de bien meilleurs rendements en effectuant la préparation en deux phases :

1° Préparation de l'heptanol-4 one-2 :



2° Déshydratation de cette dernière par chauffage en présence d'une trace d'iode :



Nous avons utilisé le mode opératoire décrit par les auteurs. Nous avons cependant remplacé l'iode par l'acide oxalique.

Deux cents grammes d'acétone, quarante grammes d'éther et cent centimètres cubes d'une solution de soude

(1) *Chem. Soc.* 1920, t. 117, p. 324.

(2) *Annales de Chimie*, 1924, t. 2 (10^e s.), p. 287.

à 12 % sont introduits dans l'appareil décrit précédemment. On ajoute en six heures cent grammes de butanal. L'agitation se fait à raison de cent-dix secousses à la minute et se prolonge une demi-heure après la fin de l'addition. On décante et traite par l'acide acétique à 50 % jusqu'à décoloration. On neutralise par agitation avec une solution saturée de bicarbonate de soude. On sèche par du sulfate de magnésium anhydre puis chasse l'éther et l'excès d'acétone au bain-marie.

Le cétol est additionné de 4 % d'acide oxalique et distillé lentement dans un ballon tubulé. Le distillat est neutralisé et séché par du carbonate de potasse. On le rectifie après mélange avec la moitié de son poids de benzène. L'hydrocarbure entraîne les dernières traces d'eau.

Nous avons atteint en moyenne un rendement de 60 %, calculé par rapport au butanal.

Il est intéressant de remarquer que le rendement en cétone éthylénique augmente avec le poids moléculaire de l'aldéhyde utilisé, s'élevant de 45 % pour l'éthylidène, à 50 % pour la propylidène et à 60 % pour la butylidène-acétone.

Il atteint d'ailleurs 70 % pour l'œnanthylidène-acétone, préparée par MM. Grignard et Chambret (1) en utilisant le même procédé.

OXYDE DE MÉSITYLE

Nous avons employé l'excellent procédé de M. Locquin (2).

On forme le diacétonalcool en agitant pendant 30 heures au moins des volumes égaux d'acétone et de lessive de soude à 36° Baumé. La température optimum

(1) *Bull. Soc. Chim.* 1925, t. 37, p. 494.

C.R. 1926, t. 182, p. 299

(2) *Annales de Chimie*, 1923, t. 19, (9^e s.), p. 32.

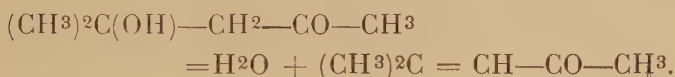
se trouve entre 5 et 10°. Vers 0° la vitesse de condensation devient trop faible ; au-dessus de 10° le rendement diminue car l'équilibre final entre le cétol et l'acétone



se déplace au détriment du cétol quand la température s'élève, comme l'a montré Kœlichen (1).

La solution de diacétonalcool est décantée, additionnée, jusqu'à décoloration, d'acide oxalique en poudre. Le précipité d'oxalate de soude est filtré et l'acétone chassée au bain-marie.

La déshydratation s'effectue par distillation lente



en présence de 2 % d'acide oxalique. L'oxyde de mésityle est décanté, neutralisé par du carbonate de potasse et distillé tel quel. Pendant la rectification les dernières traces d'eau sont entraînées par les têtes, on recueille ensuite de l'oxyde pur bouillant à 129°.

Rendement presque quantitatif.

(1) *Zeit. f. phys. chem.*, 1900, t. 33, p. 128.

CHAPITRE QUATRIÈME

CÉTONES SATURÉES

MÉTYLBUTYLCÉTONE

Nous l'avons préparée par oxydation du méthylbutylcarbinol.

Préparation de l'hexanol-2. — Nous avons fait agir 2,3 molécules d'éthanal dissoutes dans leur poids d'éther sur 3 molécules de bromure de butylmagnésium préparées dans 450 gr. d'éther. La réaction est violente, la température se maintient aux environs de 55° ; il est nécessaire d'agiter constamment.

L'alcool est isolé par le traitement habituel (1) ; il bout à 138-139° et ne retient aucune trace de composé aldéhydique.

Le rendement est de 82 %, calculé par rapport à l'éthanal.

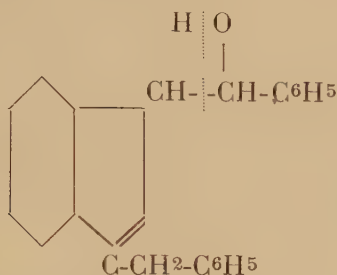
Préparation de l'hexanone-2. — Nous avons étudié deux méthodes d'oxydation de l'hexanol-2.

1° Oxydation catalytique sur l'argent selon le procédé de MM. Mourreu et Mignonac (2). Nous avons utilisé l'appareil ayant servi à préparer le propanal et le butanal. La

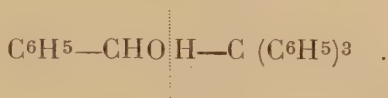
(1) Grignard, *Annales de Ch. et phys.*, 1901, t. 24, p. 433.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. 29, p. 88.

distillation dans le vide en benzaldéhyde et benzy-
lindène (1),



le β benzopinacoline-alcool se dédouble sous l'influence
des alcalis caustiques en benzaldéhyde et triphényl-
méthane (2).



2° Oxydation chromique. Elle fut employée pour la
préparation de la méthylbutylcétone par Erlenmeyer et
Van Klyn (3), par Michael et Hartmann (4). Ces derniers
observèrent que le rendement était meilleur quand on
n'utilisait qu'une partie de la quantité théorique de
mélange oxydant. Nous en avons tenu compte.

Dans un ballon de capacité suffisante on émulsionne
100 gr. de carbinol dans 5 fois son poids d'eau. Le mélan-
ge sulfo-chromique (trois quarts de la quantité théori-
que) est préparé dans 250 cc. d'eau, puis ajouté par frac-
tion de 50 cc. en agitant vigoureusement et refroidis-
sant sous un courant d'eau, pour éviter de dépasser 50°. L'addition est terminée en 20 minutes, on laisse en
contact une demi-heure, puis entraîne à la vapeur. Le
distillat est décanté, séché sur du chlorure de calcium
et rectifié.

(1) Thiele et Buhner, *Lieb. Ann.*, 1906, t. 347, p. 273.

(2) Delacre, *Bull. Acad. Roy. Belg.* (3), t. 20, p. 109.

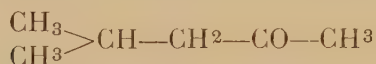
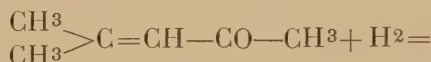
(3) *Lieb. Ann.*, 1865, t. 135, p. 144.

(4) *Berichte.* 1906, t. 39, p. 2151.

On obtient 56 gr. de cétone pure, et on récupère 29 gr. d'alcool. Rendement 80 %.

MÉTHYLISOBUTYLCÉTONE

En raison de la facilité avec laquelle se prépare l'oxyde de mésityle, la réduction sélective de ce produit est la meilleure manière de préparer la méthylisobutylcétone.



De nombreuses recherches ont été effectuées dans ce but. On a d'abord opéré en milieu gazeux en présence de nickel.

Darzens (1) indique un mode opératoire permettant de ne pas altérer le groupement fonctionnel. Il prépare le catalyseur à une température comprise entre 245° et 250°, et effectue la réduction à 180-190°.

Skita, Ardan et Krauss (2) signalent qu'en opérant à 185°, la réduction n'est pas absolument sélective et qu'à côté de la méthylisobutylcétone on trouve de l'oxyde de mésityle inaltéré et du méthylisobutylcarbinol. A 210° il se forme aussi du carbure saturé.

Bodroux et Taboury (3) indiquent une transformation presque intégrale si l'on fait passer de 45 à 50 cc. à l'heure sur le catalyseur à 180°.

Sabatier et Mailhe (4) montrent que la réduction en cétone saturée est complète si le nickel est à 160-170°.

(1) *C. R.* 1905, t. 140, p. 152.

(2) *Berichte.* 1908, t. 41, p. 2938.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1909, t. 5, p. 812.

(4) *Ann. Ch. et Phys.*, 1909, t. 16 (8^e s.), p. 70.

Quelques méthodes ont donné le même résultat en milieu liquide. Skita (1), opérant en présence de platine colloïdal sous pression de 1 atmosphère, a saturé la double liaison en milieu alcoolique. La fonction cétonique fut elle-même réduite en milieu acétique.

La méthode de Willstater au noir de platine conduit successivement à la cétone saturée puis au carbinol.

La méthode d'Ipatieff donne, en opérant à 140-150°, la cétone saturée, mêlée d'un peu d'alcool (2).

De cette étude il ressort que la température exerce une grande influence sur la sélectivité de la réduction en milieu gazeux à la pression ordinaire. Considérant également le faible débit des appareils utilisables j'ai rejeté ce procédé.

La réduction en milieu liquide selon Willstater ou Skita demande un catalyseur trop coûteux.

Restaient les méthodes d'Ipatieff et de Brochet. La deuxième m'a paru beaucoup plus commode, c'est sur elle qu'ont porté mes essais.

Aucun travail n'avait été publié concernant la réduction de l'oxyde de mésityle en présence de nickel sous une pression d'hydrogène de quelques atmosphères, mais ce que nous savions (3) de la sélectivité du procédé permettait d'espérer de bons résultats.

Nous avons opéré dans un autoclave en cuivre de 1.200 cc. de capacité, pouvant supporter une pression de 15 kilogrammes par cm², et monté sur le chariot d'une machine à agiter. Un orifice, muni d'un bouchon à vis avec joint d'étain, servait au transvasement du liquide et du catalyseur. Un robinet à pointeau, relié par un tube métallique en serpentín au détendeur d'une bombe d'hydrogène, permettait d'introduire ce gaz à n'importe quel moment.

(1) *Berichte*. 1915, t. 48, p. 1486.

(2) *Berichte*. 1912, t. 45, p. 3218.

(3) Brochet, *Bull. Soc. Chim.*, 1914, t. 15, p. 554.

La catalyseur a été préparé dans des conditions analogues à celles indiquées par Tanaka (1).

100 grammes de pierre ponce finement pulvérisée sont délayés dans une solution aqueuse de 50 grammes de nitrate de nickel. On ajoute à l'ébullition la quantité calculée d'une solution de carbonate de soude. On lave la bouillie de ponce et de carbonate de nickel jusqu'à élimination de toute trace d'halogène et de carbonate soluble. On essore et sèche à l'étuve à 130°. On réduit à 310-330°, laisse refroidir dans un courant d'hydrogène et conserve le catalyseur sous l'alcool.

La préparation de la méthylisobutylcétone était conduite de la façon suivante : j'introduisais dans l'autoclave 200 gr. oxyde de mésityle, 200 gr. alcool à 95° et la ponce nickelée préparée ci-dessus. Je chassais l'air de l'appareil et remplissais d'hydrogène sous une pression de 6 kilogrammes. J'agitais mécaniquement à raison de 40 à 50 secousses par minute. L'absorption du gaz commençait aussitôt et la température s'élevait. Je rétablissais la pression dès qu'elle était descendue à 1 kilog., ce qui me permettait de mesurer la vitesse d'absorption. Celle-ci atteignait rapidement 500 cc. à la minute et se maintenait à ce taux pendant toute l'opération. La fin était indiquée par sa diminution brusque jusqu'à 15 cc. environ (pertes de l'appareil surtout).

La température s'élevait au maximum à 40°.

Durée totale : trois heures.

Le catalyseur me servait plusieurs fois. L'agitation avait une grande importance ; en l'interrompant l'absorption d'hydrogène cessait complètement.

Le rendement a toujours dépassé 90 % en produit bouillant de 115 à 116°, les pertes n'étant dues qu'à l'entraînement d'un peu de cétone par l'alcool. Je n'ai

(1) *Chem. Zeitung*, 1924, t. 48, p. 25.

pu constater par une rectification très soignée et un traitement (1) par l'acide sulfurique à 70 % la présence d'oxyde de mésityle ou de produits de réduction plus avancée que la cétone saturée.

MÉTHYLAMYLCÉTONE

Je l'ai obtenue par réduction catalytique de la butylidène-acétone.



Cette préparation a été signalée par M. Dubien (2).

Elle s'effectue avec d'excellents rendements en utilisant la même méthode que dans le cas de la méthylisobutylcétone.

(1) Darzens, *C. R.*, 1905, t. 140, p. 152.

(2) Thèse doctorat, Lyon, 1924, p. 35, 2^e renvoi.

DEUXIÈME PARTIE

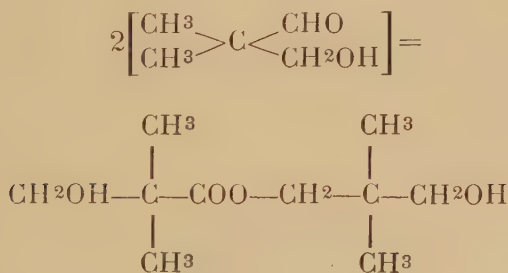
Etude des Produits de Condensation

CHAPITRE PREMIER

CONDENSATION DES ALDÉHYDES

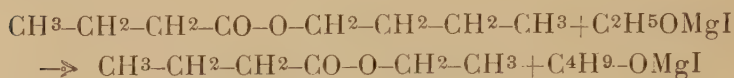
Les études complètes de condensations d'aldéhydes par les composés organo-magnésiens ou les alcoolates magnésiens mixtes sont rares.

Franke et Kohn (1) firent agir le formisobutyraldol $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CHO}$ sur l'iodure d'éthylmagnésium en proportion moléculaire. Ils auraient dû obtenir un peu de glycol $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et retrouver presque tout l'aldol inaltéré. En réalité 60 % de ce dernier se transformèrent en oxypivaloate de diméthyl-2-2 propanediol-1-3. Il s'était produit une condensation éthérée sous l'influence de l'aldolate iodomagnésien.

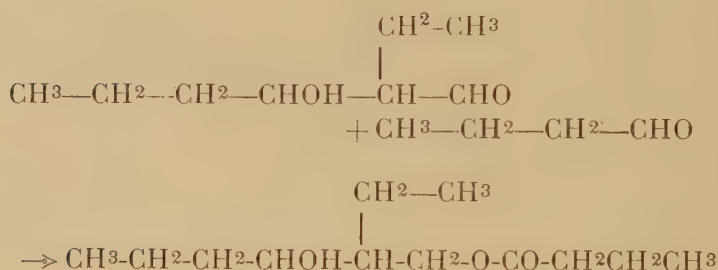


(1) *Monats.* 1904, t. 25, p. 866.

MM. Grignard et Dubien (1), pour prouver l'action condensante de l'éthylate iodomagnésien, le firent agir sur le butanal. Ils obtinrent du butyrate de butyle, du butyraldol $C^3H^7-CHOH-CH(C^2H^5)-CHO$, ainsi que du butyrate d'éthyle provenant d'une double décomposition entre l'éthylate iodomagnésien et le butyrate de butyle.



Nos recherches ont confirmé ces résultats et montré que la condensation peut être poussée plus loin encore et provoquer la fixation d'une molécule d'aldéhyde sur l'aldol, en donnant l'éther-sel d'un glycol. Dans le cas du butanal nous avons obtenu le butyrate d'éthyl-2 hexanediol-1-3.



Cette réaction est analogue à celle qui se produit sous l'effet d'un grand nombre d'agents : sodium (2), potasse (3), chaux éteinte (4), cyanure de potassium (5),

(1) *C. R.* 1923, t. 177, p. 299.

(2) Lederer, *Monats. f. Chem.* 1901, t. 22, p. 762.

(3) Kirchbaum, *Monats. f. Chem.*, 1904, t. 25, p. 249.

(4) Herrmann, *Monats. f. Chem.*, 1904, t. 25, p. 188.

(5) Taipale, *J. Russ. phys. chem. Ges.*, t. 41, p. 815. — *Centr.* 1909, II, 1841.

amalgames (1) et alcoolates (2) de magnésium et d'aluminium sur les aldéhydes.

Les alcoolates magnésiens mixtes se rapprochent des alcoolates de Tischchenko par la grande variété des produits qu'ils permettent d'obtenir, mais s'en distinguent par la prédominance de la condensation aldolique sur la condensation éthérée.

Quand l'aldolisation ne peut avoir lieu (benzaldéhyde), l'éther-sel se forme seul ; nous n'avons pu isoler le benzoïne.

ALDÉHYDES ALIPHATIQUES

CONDENSATION DE L'ETHANAL

Nous avons observé qu'un alcoolate halogéno-magnésien ajouté sous forme pulvérulente à de l'éthanal agit très lentement, car il ne se dissout presque pas.

Nous avons employé comme solvant commun l'éther. Une proportion trop grande de ce dernier empêche d'ailleurs toute réaction.

En dissolvant un dixième de molécule d'éthylate iodomagnésien dans six fois son poids d'éther il n'agit pas, même en deux jours, sur 33 gr. d'éthanal.

J'ai obtenu de bons résultats avec les proportions suivantes : 1/10^e mol. butylate iodomagnésien, 30 gr. d'éther, 1/2 mol. d'éthanal. La condensation provoque une vive ébullition qui dure dix minutes. Après deux heures

(1) Tischchenko et Voronkow, *Centr.* 1906 II 1555.

Tischchenko et Grégoriew, *Centr.* 1906, II 1556.

Kling et Roy, *C. R.* 1907, t. 144, p. 1111.

(2) Tischchenko, *J. Russ. phys. chem. Ges.* t. 38, p. 355 et 482. — *Centr.* 1906 II, p. 1309 et 1552.

et demie de contact, l'alcoolate est décomposé par l'eau glacée, et le mélange traité par de l'acide chlorhydrique étendu pour dissoudre la magnésie. La couche aqueuse est extraite trois fois à l'éther ; la solution étherée, neutralisée au tournesol par du bicarbonate de soude, est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de magnésium calciné.

Par de nombreux fractionnements j'ai séparé :

38 % d'éthers : acétate d'éthyle, recueilli de 75 à 80°, et acétate de butyle de 120° à 130°, caractérisés par saponification.

14 % d'aldol bouillant de 70 à 80° sous 15 $\frac{m}{m}$, donnant par distillation à la pression ordinaire du crotonal.

19 % de polymères. Leur constitution n'a pas été déterminée car nous n'avons pu en extraire de produits bouillant à point constant. Ils possédaient les propriétés des aldéhydes : recoloraient le réactif de Schiff, provoquaient la formation du miroir d'argent.

CONDENSATION DU BUTANAL

Cet aldéhyde nous a permis de comparer l'activité de divers alcoolates, nous indiquons dans la Troisième Partie de ce mémoire les rendements donnés par chacun d'eux.

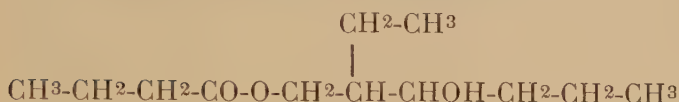
Les produits de condensation sous l'influence des butylates halogéno-magnésiens furent le butyrate de butyle, le butyraldol et le butyrate d'éthyl-2 hexane-diol-1-3.

Le butyrate de butyle bouillant à 164° fut caractérisé par saponification.

Le butyraldol, Eb : 103-105° sous 14 $\frac{m}{m}$, fut caractérisé par déshydratation. Par chauffage avec une trace d'iode, il donna de l' α -éthyl β -propyl acroléine bouillant à 168-169° à la pression ordinaire et à 55° sous 12 $\frac{m}{m}$, dont la semi-carbazone fondit à 147° (1).

(1) Grignard et Vesterman, *Bull. Soc. Chem.* 1925, t. 37, p. 425

Butyrate d'éthyl-2 Hexanediol-1-3



Cet éther fut purifié par fractionnements répétés jusqu'à ce qu'il ne recolorât plus le réactif de Schiff; il retenait en effet énergiquement quelques traces d'aldol.

C'est un liquide incolore, très peu odorant, légèrement visqueux, bouillant à 148-149° sous 15 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, et à 255° à la pression ordinaire.

Analyse élémentaire:

Matière = 0,2775 ; CO² = 0,6770 ; H²O = 0,2825

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ³
C %	66,54	66,66
H %.	11,38	11,11

Ses constantes physiques sont :

$$d_4^{15} = 0,9473 \quad n_D^{15} = 1,4452.$$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 60,72.} \\ \text{Calculée : 60,79.} \end{array} \right.$

Nous avons mesuré son indice de saponification : 257.

Indice théorique : 259.

Détermination du poids moléculaire. — Par cryoscopie dans le benzène, les chiffres trouvés sont trop élevés par suite d'associations de molécules.

Dans l'acide acétique, nous avons obtenu :

Poids de matière,	Abaissement	M trouvé	M calculé
1,1405 gr.	1°02	218	216
1,2430 gr.	1°14	213	216

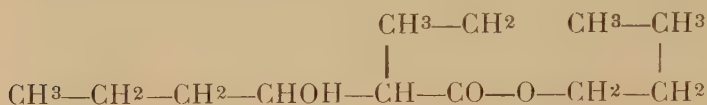
Poids de solvant : 20 grammes.

Nous n'avons pas pu préparer son allophanate, mais nous avons dosé l'hydroxyle libre selon la méthode de MM. Job et Reich (1).

1,1240 gr. de substance a détruit 1,1125 gr. d'iodure de zinc-éthyle.

Nombre d'hydroxyles trouvés : 0,97.

Il est bon de remarquer que la présence d'éthyl-2 hexanoloate-3-1 de butyle,



provenant d'une condensation en sens inverse, n'eût pas modifié les résultats précédents. L'étude des produits de saponification nous a montré que ce corps ne s'était pas formé.

Ethyl-2 Hexanediol-1-3



65 gr. de butyrate d'éthylhexanediol furent chauffés pendant une heure au bain-marie avec 100 gr. de potasse alcoolique à 25 %. La saponification fut suivie par titrage de l'alcali en excès dans des prises d'essai. Après refroidissement le mélange fut dilué dans 500 cc. d'eau.

La couche huileuse, additionnée d'un peu d'éther pour faciliter sa décantation, fut séparée, lavée jusqu'à neutralité et rectifiée. Elle ne contenait que de l'éthylhexanediol.

La couche aqueuse fut acidifiée par de l'acide sulfurique en présence d'hélianthine. Par extraction à l'éther nous en avons séparé de l'acide butyrique, Eb. 163-165°, mais pas d'acide éthyl-2 hexanoloïque-3-1.

(1) *Bull. Soc. Chem.*, 1923, t. 33, p. 1414.

L'éthyl-2 hexanediol-1-3 est un liquide incolore, visqueux, d'odeur très faible, bouillant à 133-134° sous 15 %, et 116° sous 5 $\frac{m}{m}$.

Analyse :

Matière = 0,2135 ; CO₂ = 0,5135 ; H₂O = 0,2330.

	Trouvé	Calculé pour C ³ H ¹⁸ O ²
C %	65,59	65,75
H %.	12,21	12,33

Constantes physiques :

$d_4^{15} = 0,9367$ $n_D^{15} = 1,4535$.

Réfraction moléculaire { Trouvée : 42,17.
 { Calculée : 42,19.

Dosage des hydroxyles. — 0,3670 gr. de glycol a détruit 1,0627 gr. d'iodure de zinc-éthyle.

Nombre d'hydroxyles trouvés : 1,91.

ALDÉHYDES NUCLÉAIRES

CONDENSATION DU BENZALDÉHYDE

La condensation du benzaldéhyde est beaucoup plus lente que celle des aldéhydes aliphatiques.

Un dixième de molécule de butylate iodo-magnésien, dans 100 gr. d'éther, agissant sur une demi-molécule (53 gr.) d'aldéhyde benzoïque, en condense :

4 % en 2 heures ,

45 % en 5 jours ,

alors que la même quantité d'alcoolate condense en 30 minutes 80 % d'une demi-molécule de butanal dans 160 gr. d'éther.

Il se forme du benzoate de benzyle. Eb. 184-185° sous 15 $\frac{m}{m}$.

Je n'ai pas isolé de benzoïne par distillation fractionnée, et le benzoate n'en retient pas car il ne réduit pas la liqueur de Fehling (1). Il est accompagné d'un peu d'oxyde de benzyle $(C^6H^5-CH^2)^2O$, décelable par saponification, et abaissant le titre en éther à 90 %.

J'ai observé au cours des condensations la formation d'un précipité cristallin, très hygroscopique, peu soluble dans l'éther absolu. En raison des difficultés rencontrées pour l'isoler à l'état pur je n'ai pu terminer son étude. D'après sa teneur en brome et en magnésium il paraît constitué par le complexe



résultant de la fixation de l'aldéhyde sur le butylate bromomagnésien. Sa décomposition par l'eau régénère le benzaldéhyde. Il est doué de propriétés condensantes.

CONDENSATION DU FURFUROL

On a vainement tenté jusqu'ici de préparer le furoate de furyle par condensation éthérée du furfural.



Gilman et Vernon (2) utilisèrent sans succès le carbure de calcium, qui leur avait permis de condenser le benzaldéhyde avec d'excellents rendements.

Child et Adkins (3) employèrent l'éthylate d'aluminium mais ne décrivirent pas les produits formés.

Il était intéressant de rechercher si les alcoolates magnésiens mixtes donneraient de meilleurs résultats.

(1) Fischer, *Liebig's Annalen*, 1882, t. 211, p. 215.

(2) *J. Am. Chem. Soc.* 1924, t. 46, p. 2576.

(3) *J. Am. Chem. Soc.* 1925, t. 47, p. 798.

Il n'en a pas été ainsi. Sous leur action le furfurool se polymérise lentement et donne des résines indistillables.

Un dixième de molécule de butylate bromo-magnésien agissant pendant 4 jours, à froid, sur 50 gr. de furfurool dans 60 gr. d'éther, en condense 10 %. Les produits formés sont de couleur rouge foncé et se décomposent avec un abondant dégagement de fumées quand on essaye de les distiller.

Dans l'espoir d'obtenir de meilleurs résultats j'ai porté la quantité d'alcoolate à un tiers de molécule et chauffé à l'ébullition à 40° pendant 8 heures le mélange réactionnel.

J'ai isolé 5 gr. d'alcool furfurylique et 4 gr. de furfurylidène-butanal $C^4H^3O-CH=C(CHO)-CH^2-CH^3$ accompagnés de résines.

L'alcool furfurylique possède les propriétés indiquées dans la littérature chimique(1). Il bout à 75-76° sous 15 $\frac{m}{m}$.

Ses constantes physiques sont :

$$d_4^{16} = 1,1359 \quad n_D^{16} = 1,4940.$$

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 25,12.} \\ \text{Calculée : 25,32.} \end{array} \right.$$

Analyse :

$$\text{Matière} = 0,3110 \quad ; CO^2 = 0,6995 \quad ; H^2O = 0,1780.$$

	Trouvé	Calculé pour $C^5H^6O^2$
C %	61,34	61,23.
H %.	6,42	6,12:

Le furfurylidène-butanal bout à 114-115° sous 15 $\frac{m}{m}$, et à 234-235° à la pression ordinaire. Il possède une odeur cinnamique agréable.

(1) Erdmann, *Berichte*. 1902, t. 35, p. 1855.

Analyse :

Matière=0,2125 ; CO²=0,5590 ; H²O=0,1305.

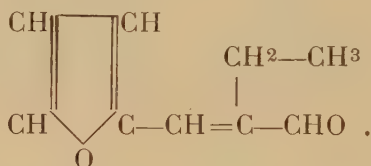
	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ²
C %	71,74	72,00.
H %.	6,87	6,66.

Constantes physiques :

$$d_4^{12} = 1,061 \quad n_D^{12} = 1,5668.$$

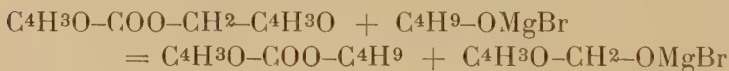
Réfraction moléculaire { Trouvée : 46,18.
Calculée : 41,85.

Ce composé présente une très forte exaltation de la réfraction moléculaire : 4,87. Elle est due à la conjugaison du système conjugué—CH=C(R)—CH=O avec le noyau furanique :



Sa semi-carbazone fond à 220-221° au bain de mercure, puis noircit, comme l'a indiqué Ivanoff (1).

L'alcool furfurylique pourrait provenir d'une double décomposition entre du furoate de furfuryle et le butylate bromomagnésien,



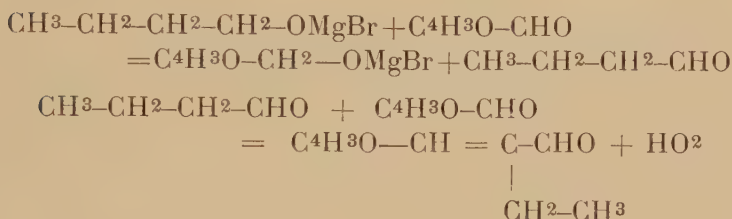
mais il serait accompagné de furoate de butyle. Nous n'avons pas isolé ce dernier produit.

La présence de furfurylidène-butanal montre que l'alcool furfurylique doit son origine aux propriétés

(1) *Bull. Soc. Chem.*, 1924, t. 35, p. 1658.

réductrices des alcoolates magnésiens mixtes. Le butyrate bromomagnésien a réduit le furfural en alcool, en donnant lui-même naissance à du butanal. Ce dernier s'est condensé avec le furfural en excès, sous l'influence de l'alcoolate ; l'alcool formé s'est déshydraté au cours de la distillation.

On peut résumer ainsi les réactions qui se sont succédées :



Le chauffage prolongé du mélange réactionnel a provoqué l'apparition des propriétés réductrices du butyrate bromo-magnésien et leur superposition à l'action condensante.

Tenant compte de cette observation nous avons toujours effectué à froid les condensations lentes et difficiles, comme celles des cétones, et nous n'avons pas constaté de phénomènes de réduction.

Notre remarque se trouve parfaitement d'accord avec les travaux de J. Marshall (1) et de Meerwein et Schmidt (2) qui ont effectué des réductions par les alcoolates magnésiens mixtes, le premier en milieu étheré, les seconds en milieu alcoolique. Ces auteurs ont toujours opéré à chaud.

(1) *Chem. Soc.*, 1914, t. 105, p. 527 ; 1915, t. 107, p. 509 ; 1925, t. 127, p. 2184.

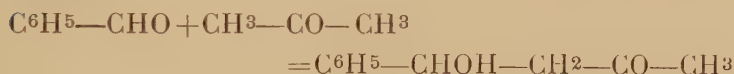
(2) *Lieb. Ann.*, 1925, t. 444, p. 221.

CHAPITRE DEUXIÈME

CONDENSATION DES ALDÉHYDES AVEC LES CÉTONES

L'action des alcoolates magnésiens mixtes sur un mélange de butanal et d'acétone n'a pas donné de résultats intéressants. L'aldéhyde s'est condensé en grande partie sur lui-même.

Leur action sur un mélange de benzaldéhyde et d'acétone a conduit rapidement au cétol de la benzyldène-acétone.



Un tiers de molécule de butylate bromomagnésien, dans 100 gr. d'éther, a condensé en 19 heures 60 % d'un mélange moléculaire de ces deux produits.

Le cétol n'a pu être isolé car il se déshydrate par distillation dans le vide. Nous n'avons obtenu que de la benzyldène-acétone, bouillant à 150° sous 20 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et à 260° à la pression ordinaire, donnant une phényl-hydrazone fusible à 156° (1).

La présence de benzoate de benzyle dans les produits de condensation n'a pas été observée ; son absence est imputable à la lenteur de sa formation.

Par contre nous avons isolé 10 % environ de dibenzyldène-acétone, $(\text{C}^6\text{H}_5\text{—CH=CH})^2\text{CO}$, bouillant vers 230° sous 20 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et se solidifiant en paillettes jaune clair fusibles à 112°.

(1) Fischer, *Berichte*. 1884, t. 17, p. 576.
Knorr, *Berichte*. 1887, t. 20, p. 1099.

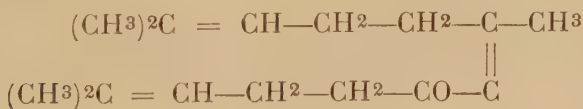
CONDENSATION DES CÉTONES

De nombreux savants ont signalé la formation de polymères au cours de l'action des composés organomagnésiens sur l'acétone. Carré (1) a même remarqué que le bromure d'o-xylylmagnésium ne donne presque pas d'alcool o-tolylbutylique tertiaire mais seulement de la phorone.

MM. Pariselle et Simon (2) ont obtenu de notables quantités de méthyl-3 hepténone-3-5 par action du bromure d'isopropyl-magnésium sur la méthyléthylcétone.



MM. Grignard et Escourrou (3), préparant les alcools tertiaires éthyléniques dérivés de la méthylhepténone naturelle, ont isolé le produit de condensation de deux molécules de cétone avec élimination de H_2O . Sa constitution, en ne tenant compte que la forme β , est la suivante :

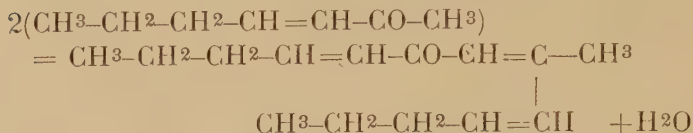


(1) *Bull. Soc. Chim.* 1909, t. 5, p. 486.

(2) *C. R.*, 1921, t. 173, p. 86.

(3) *C. R.* 1923, t. 176, p. 1860. — Escourrou, Thèse doctoral, Lyon 1925.

MM. Grignard et Dubien (1) ont obtenu la méthyl-6 tridécatriène-4-6-9 one-8 au cours de la préparation des alcools tertiaires éthyléniques dérivés de la butylidène-acétone.



Ils ont condensé également l'acétone en diacétone-alcool sous l'influence de l'éthylate iodo-magnésien.

Nos recherches ont montré que les alcoolates magnésiens mixtes sont des agents de condensation des cétones aussi énergiques que les alcoolates alcalins. Ils ont sur ces derniers l'avantage de ne pas déshydrater les produits formés, et d'être pour la plupart solubles dans l'éther et les cétones.

Sous leur action celles-ci donnent les β -cétols tertiaires de duplication.



dont on ne connaissait jusqu'à présent que deux exemplaires : le diacétone-alcool et la méthyl-3 heptanolone-3-5 (2).

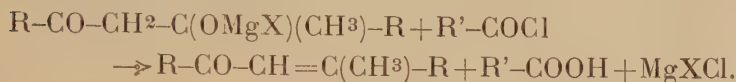
Nous avons isolé ces cétols quand leur poids moléculaire n'était pas trop élevé ; les cétols en C^{14} se déshydratent en effet par distillation, même sous un vide de 3-4 millimètres.

Ce sont des liquides incolores, d'odeur faible, peu mobiles. Ils décolorent lentement le brome en solution chloroformique en se déshydratant. Ils perdent de l'eau par chauffage et en présence d'acides. Sous l'action des alcalis caustiques ils régénèrent la cétone initiale en se coupant.

(1) *Annales de Chimie*, 1924, t. 2 (10^e s.), p. 282.

(2) Francke et Kohler, *Lieb. Ann.* 1923, t. 433, p. 314.

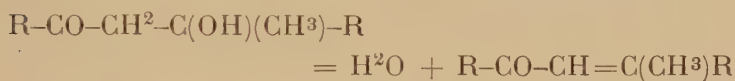
Quand on tente de préparer leurs acétates ou leurs benzoates par action des chlorures d'acides sur les cétoates halogénomagnésiens on n'obtient que les cétones éthyléniques correspondantes.



Les réactifs employés pour caractériser la fonction cétonique les déshydratent.

Excepté le diacétonalcool, ils ne se combinent pas au bisulfite de soude et ne donnent pas d'iodoforme sous l'effet de l'hypoiodite de sodium (1) ; ils ne contiennent donc pas de groupements CO-CH_3 .

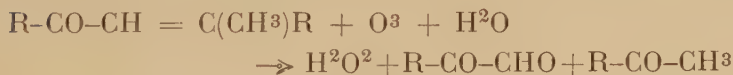
Leur déshydratation s'effectue aux dépens de l'hydrogène porté par l'atome de carbone voisin de CO,



car les cétones éthyléniques, qui prennent naissance, présentent une exaltation de la réfraction moléculaire indiquant l'existence d'un système conjugué



et régénèrent sous l'action de l'ozone la cétone saturée ayant servi à préparer le céto.



Ces cétones éthyléniques sont identiques à celles que l'on obtient directement par action des alcalis, des alcoolates alcalins ou du carbure de calcium sur les cétones.

(1) Guning, *Journal Pharm. Chim.*, 1881, t. 4, p. 30.

Elles donnent à froid une coloration rouge avec l'acide sulfurique (2), décolorent le brome en solution chloroformique.

Elles se combinent à l'hydroxylamine.

L'oxyde de mésityle et la méthyl-3 hepténone-3-5 donnent une semicarbazone, mais les termes plus élevés n'en donnent pas.

L'oxyde de mésityle mis à part, elles ne se combinent pas au bisulfite, et ne donnent pas d'iodoforme sous l'effet de l'hypoiodite de soude.

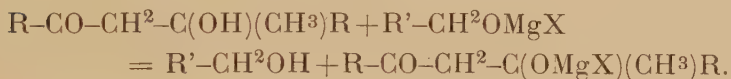
(2) Reddelien, *Berichte*, 1912, t. 45, p. 2904.

I. — MÉTHYLCÉTONES ALIPHATIQUES

Au cours de nos travaux sur la condensation des méthylcétones aliphatiques nous avons remarqué que la quantité de cétol formée était en rapport étroit avec la quantité d'alcoolate utilisée, quel que fut l'excès de cétone.

Nous avons attribué aux produits engendrés l'arrêt de la condensation.

En effet la présence du groupe CO en β de l'hydroxyle permet aux cétoles de décomposer les alcoolates employés comme agents de condensation.



Nous avons mis cette action en évidence en faisant agir du chlorure de benzoyle sur le mélange de cétolate et d'alcoolate résultant de la condensation de la méthylpropylcétone par le butylate bromomagnésien. Nous n'avons obtenu que la faible quantité de benzoate de butyle correspondant à l'alcoolate non décomposé et pouvant être calculée d'après le cétole formé.

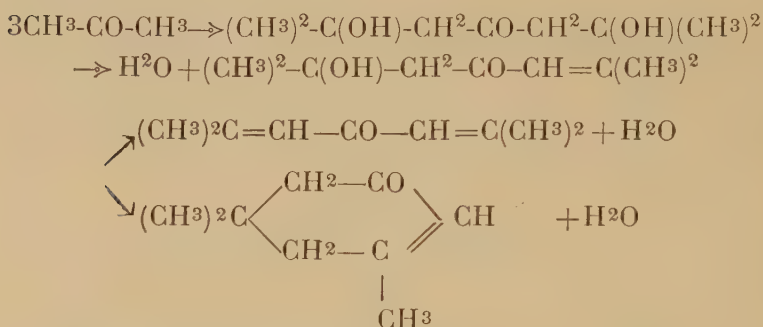
D'autre part nous avons constaté (voir Troisième Partie, p. 77) que les cétoles halogénomagnésiennes étaient pratiquement inactives vis-à-vis des méthylcétones, la condensation s'arrête donc quand il s'est formé suffisamment de cétole pour décomposer presque entièrement l'alcoolate.

CONDENSATION DE L'ACÉTONE

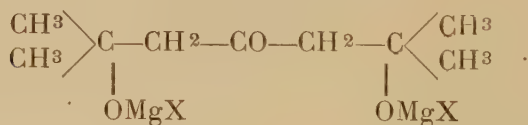
L'acétone, possédant deux groupes méthyle contigus au CO, ne donne pas les mêmes résultats que ses homologues. Le dérivé halogénomagnésien de son cétole est doué de propriétés condensantes.

En faisant agir pendant 20 heures un tiers de molécule

de diacétonalcoolate bromomagnésien sur 2 molécules (116 gr.) d'acétone dans 80 gr. d'éther, on obtient 22 à 23 gr. d'un mélange de diméthyl-2-6 heptène-5 olone-2-4, phorone et isophorone : ces trois produits provenant de la déshydratation du diméthyl-2-6 heptanone-4 diol-2-6, terme ultime, semble-t-il, de la condensation en milieu étheré.



Quand on augmente la durée de contact (jusqu'à 140 heures) la quantité de produits formés ne croît pas. Cette dernière correspond à la quantité de glycol (1/6 de molécule) nécessaire pour décomposer le diacétonalcoolate. Il semble donc que l'arrêt de la condensation soit dû à l'inactivité du céto-glycolate :



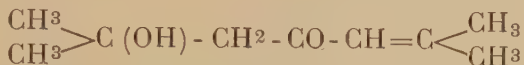
En milieu suffisamment étendu, la condensation de l'acétone peut s'arrêter au céto.

L'action d'un tiers de molécule de butylate bromomagnésien, dissous dans 100 gr. d'éther, sur 174 gr. d'acétone (3 mol.) donne 35 gr. de diacétonalcool (1/3 mol. environ).

Etude des produits formés. — Le diacétonalcool, bouillant à 164°, fut caractérisé par déshydratation.

Par chauffage avec une trace d'iode il donna de l'oxyde de mésityle bouillant à 129°.

Le diméthyl-2-6 heptanone-4 diol-2-6 n'a pu être isolé, mais nous avons obtenu le cétol éthylénique qu'il donne par perte de H²O : diméthyl-2-6 heptène-5 olone-2-4.



C'est un liquide incolore, d'odeur faible, qui bout à 95-96° sous 5 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse :

Matière = 0,2385 ; CO² = 0,6030 ; H²O = 0,2195.

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ O ²
C %	68,95	69,23
H %.	10,30	10,25

Ses constantes physiques sont :

$$d_4^{15} = 0,9432 \quad n_D^{15} = 1,4577.$$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mesurée : 45,11.} \\ \text{Calculée : 44,83.} \end{array} \right.$

Exaltation due au système conjugué : -CO-CH=C<

Il décolore une solution chloroformique de brome.

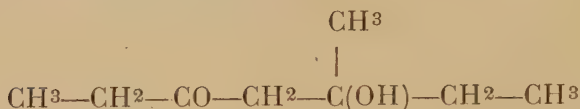
Il se déshydrate par chauffage à la pression ordinaire en phorone et isophorone.

Nous avons séparé ces cétones par des rectifications répétées. La première, bouillant à 196°, s'est prise, en quelques jours, en cristaux fusibles à 28°. La seconde, bouillant de 207° à 210°, d'odeur plus agréable que son isomère, a été caractérisée par son oxime bouillant à 130-132° sous 15 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ comme l'indique Knœvenagel(1) ; en milieu chloroformique elle n'a fixé que la quantité de brome correspondant à une seule double liaison.

(1) Knœvenagel, *Lieb. Ann.*, 1897, t. 297, p. 113.

CONDENSATION DE LA MÉTHYLÉTHYL-CÉTONE

Méthyl-3 heptanolone-3-5



Nous n'avons employé que la portion 79-80° d'une butanoné commerciale soigneusement séchée.

La condensation fut effectuée en ajoutant une molécule de cétone à 1/3 de mol. de butylate iodo ou bromo-magnésien dans 100 gr. d'éther, et en laissant 48 heures en contact. L'alcoolate fut ensuite détruit de la façon habituelle.

L'alcoolate iodé a donné de meilleurs rendements (40 gr. en moyenne) que l'alcoolate bromé (36 gr.), mais le cétol obtenu a mal supporté les rectifications répétées, par suite probablement de la présence de quelques traces d'iode mises en liberté au moment de la décomposition de l'alcoolate.

La méthyl-3 heptanolone-3-5 est un liquide incolore d'odeur faible, bouillant à 85° sous 15 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse :

Matière = 0,2510 ; CO² = 0,6145 ; H²O = 0,2530.

	Trouvé	Calculé pour C ₈ H ₁₆ O ²
C %	66,77	66,66
H %.	11,28	11,11

Elle fut obtenue en très faible proportion (1-2 %) par Francke et Kohler(1), par action d'une lessive concentrée de soude sur la butanone.

(1) *Lieb. Ann*, 1923, t. 433, p. 314.

Ses constantes physiques, qui n'ont pas encore été publiées, sont :

$$d_4^{15} = 0,9315 \quad n_D^{15} = 1,4367.$$

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 40,48.} \\ \text{Calculée : 40,63.} \end{array} \right.$$

Quand on lui ajoute une solution chloroformique de brome, elle la décolore ; il se sépare de l'eau.

Elle ne se combine pas au bisulfite, et ne donne pas d'iodoforme avec l'hypoiodite de soude ; elle ne renferme donc pas de groupement $-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Action de la semicarbazide. — J'ai employé la méthode de MM. Bouveault et Locquin (1). Ayant dissous la base libre dans le moins d'eau possible et acidifié par quelques gouttes d'acide acétique, j'ai ajouté le céto!, puis de l'alcool éthylique pour rendre le mélange homogène. J'ai chauffé ce dernier à 50° au bain-marie pendant 4 heures. Par addition d'eau il s'est décanté une couche huileuse se solidifiant bientôt. La semi-carbazone a été purifiée par cristallisation dans un mélange de chloroforme et d'éther. Point de fusion : 115°, la température notée étant celle du bain de mercure quand une partie de substance projetée à sa surface fond aussitôt.

Dosage d'azote. — Matière = 0,1268. Volume de gaz lu sur l'eau à 28° : 27 cc. 2 sous 751 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ à 26°.

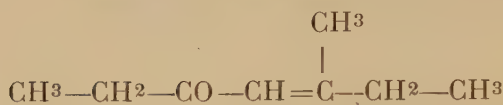
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{19}\text{O}_2\text{N}^3$	p. $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{ON}^3$
N %	23,15	20,90	22,95

La teneur en azote correspond à celle de la semi-carbazone de la méthylhepténone, le point de fusion aussi. (2). Il s'est produit une déshydratation au cours de la préparation.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1905, t. 33, p. 162.

(2) Bodroux et Taboury, *Bull. Soc. Chim.*, 1909, t. 5, p. 950.

Méthyl-3 Hepténone-3-5



La méthylheptanolone chauffée avec de la soude régénère la butanone ; chauffée avec une trace d'iode ou de l'acide oxalique, elle perd de l'eau et donne la méthyl-3 hepténone-3-5, liquide jaune bouillant à 167°, doué d'une agréable odeur menthée.

Analyse :

Matière = 0,2450 ; CO₂ = 0,6825 ; H₂O = 0,2475.

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O
C %	75,97	76,19
H %.	11,30	11,,11

Constantes physiques :

$$d_4^{15} = 0,8511 \quad n_D^{15} = 1,4469.$$

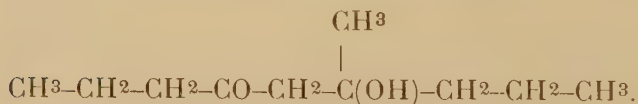
Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 39,55.} \\ \text{Calculée : 38,69.} \end{array} \right.$

Exaltation due à la présence du système conjugué
-CO-CH = C<.

La constitution de cette cétone a été démontrée par Ekeley et Howe (1).

CONDENSATION DE LA MÉTHYLPROPYLCÉTONE

Méthyl-4 Nonanolone-4-6



La cétone employée distillait de 102 à 103°.

J'ai utilisé généralement les proportions suivantes :

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 1922.

1/3 de mol. de butylate bromomagnésien, 1 molécule de cétone et 100 gr. d'éther ; le rendement moyen était alors de 40 gr.

La méthyl-4 nonanolone-4-6 est un liquide incolore, d'odeur faible, bouillant à 110° sous 15 $\frac{m}{m}$.

Analyse :

Matière = 0,3000 ; CO²=0,7648 ; H²O=0,3172.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ²
C %	69,55	69,77
H %.	11,83	11,63

Constantes physiques :

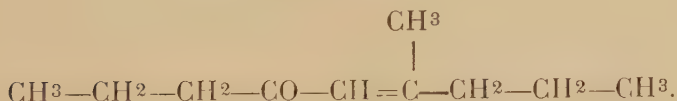
$$d_4^{15} = 0,9076 \quad n_D^{15} = 1,4424.$$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mesurée : 50,18.} \\ \text{Calculée : 49,91.} \end{array} \right.$

Ce cétol n'avait pas encore été isolé. Franke et Kohler essayant de le préparer par action de la lessive de soude sur la méthylpropylcétone avaient été arrêtés par le rendement extrêmement faible de cette condensation.

J'ai tenté sans succès d'en préparer le benzoate par action du chlorure de benzoyle sur le cétolate bromomagnésien.

Métyl-4 Nonénone-4-6



Par chauffage en présence d'un peu d'acideoxalique, la méthylnonanolone donne la méthyl-4 nonénone-4-6, liquide légèrement jaune bouillant à 90° sous 14 $\frac{m}{m}$ et à 202° sous 755 $\frac{m}{m}$.

Analyse.

Matière = 0,2563 ; CO₂=0,7315 ; H₂O=0,2705.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O
C %	77,84	77,92
H %.	11,81	11,69

Constantes physiques :

$$d_4^{12} = 0,8494 \quad n_D^{12} = 1,4512.$$

Réfraction moléculaire { Mesurée : 48,83.
Calculée : 47,92.

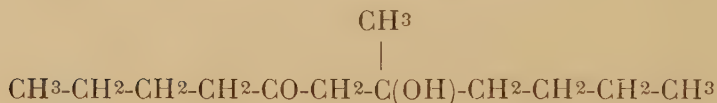
Exaltation due au système conjugué $\text{—CO—CH}=\text{C}<$

Cette cétone ne donne pas de semi-carbazone caractéristique. J'ai obtenu son oxime bouillant à 130° sous 14 $\frac{m}{m}$.

Sa constitution a été démontrée par Franke et Kohler (1).

CONDENSATION DE LA MÉTHYLBUTYLCÉTONE

Méthyl-5 Undécanolone-5-7



Pour effectuer la condensation de la méthylbutylcétone nous avons utilisé les proportions suivantes : un tiers de molécule d'alcoolate, une molécule (100 gr) de cétone et 100 gr. d'éther, obtenant en moyenne 42 gr. de cétol. Nous avons employé soit le butylate bromomagnésien, soit le méthyléthylbutylcarbinolate provenant de l'action de la méthylbutylcétone sur le bromure d'éthylmagnésium.

La méthyl-5 undécanolone-5-7 est un liquide incolore, légèrement visqueux, d'odeur faible, bouillant à 111° sous 4 $\frac{m}{m}$.

(1) *Lieb. Ann.*, 1923, t. 433, p. 314.

Analyse :

Matière = 0,1844 ; CO²=0,4885 ; H²O=0,1994.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ²
C %	72,25	72
H %.	12,10	12

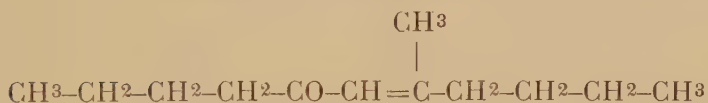
Constantes physiques :

$$d_4^{16} = 0,8975 \quad n_D^{16} = 1,4445.$$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 59,26.} \\ \text{Calculée : 59,15.} \end{array} \right.$

Elle se déshydrate très facilement et ne distille pas sans altération sous un vide de 10 $\frac{m}{m}$. Il se forme de la méthyl-5 undécénone-5-7.

Méthyl-5 Undécénone-5-7



Cette cétone est un liquide jaune clair, d'odeur faible, bouillant à 120° sous 16 $\frac{m}{m}$.

Analyse :

Matière = 0,2448 ; CO²=0,7085 ; H²O=0,2637

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²² O
C %	78,93	79,12
H %.	12,05	12,09

Constantes physiques :

$$d_4^{17}=0,8472 \quad n_D^{17}=1,4541.$$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 58,18.} \\ \text{Calculée : 57,16.} \end{array} \right.$

Exaltation due à la présence du système conjugué
 --CO--CH = C< .

Elle ne se combine pas au bisulfite de soude et ne donne pas de semicarbazone, mais nous avons préparé son

oxime en utilisant le procédé suivant : 5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans le moins d'eau possible sont additionnés de 10 gr. de cétone et de suffisamment d'alcool à 95° pour former un mélange homogène. On ajoute la quantité théorique de carbonate de soude et chauffe pendant 7 heures à reflux. L'alcool est ensuite chassé au bain-marie, la masse diluée par de l'éther est lavée à l'eau jusqu'à élimination des sels minéraux. L'oxime est purifiée par distillation fractionnée, sous vide.

C'est un liquide visqueux, d'odeur vireuse caractéristique, bouillant à 149-150° sous 12 $\frac{m}{m}$.

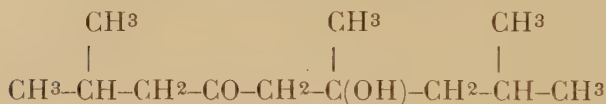
Dosage d'azole. — Matière = 0,3125.

Volume de gaz lu sur l'eau à 16° : 20 cc.3 sous 740,7 $\frac{m}{m}$ à 18°.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²³ ON
N %	7,35	7,11

CONDENSATION DE LA MÉTHYLISOBUTYLCÉTONE

Triméthyl-2-4-8 Nonalonone-4-6



La méthylisobutylcétone s'est condensée plus difficilement que les méthylcétones à chaîne linéaire.

Sous l'influence du butylate bromomagnésien (1/3 de molécule d'alcoolate dans 100 gr. d'éther), 100 gr. de cétone (1 mol.) ont donné en moyenne 28 gr. de produits de condensation en 90 heures. Il en ont donné 36 gr. sous l'influence du méthyléthylisobutylcarbinolate bromomagnésien, dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Son cétol : la triméthyl-2-4-8 nonanol-4 one-6 est un liquide incolore, d'odeur faible, bouillant à 99° sous 3 $\frac{m}{m}$.

Analyse :

Matière = 0,3643 ; CO² = 0,9620 ; H²O = 0,3990.

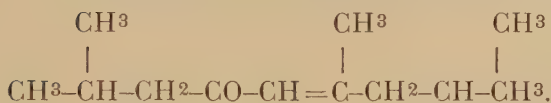
	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ²
C %	72,02	72
H %.	12,25	12

Constantes physiques :

$$d_4^{11} = 0,8962 \quad n_D^{11} = 1,4427.$$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 59,13.} \\ \text{Calculée : 59,15.} \end{array} \right.$

Triméthyl-2-4-8 Nonénone-4-6



Par chauffage en présence d'acide oxalique, la triméthyl-nonanolone se déshydrate en donnant la triméthyl-2-4-8 nonénone-4-6, liquide légèrement jaune, d'odeur agréable, bouillant à 108° sous 15 $\frac{m}{m}$, dont la constitution a été démontrée par Bodroux et Taboury (1).

Analyse :

Matière = 0,2333 ; CO² = 0,6745 ; H²O = 0,2550.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²² O
C %	78,85	79,12
H %.	12,22	12,09

Constantes physiques :

$$d_4^{12} = 0,8447 \quad n_D^{12} = 1,4543.$$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 58,38.} \\ \text{Calculée : 57,16.} \end{array} \right.$

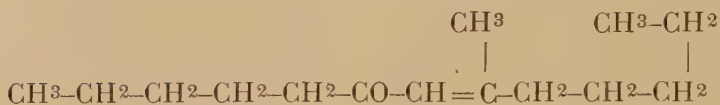
Exaltation due à la présence du système conjugué
 $\text{--CO--CH=C} <$.

Son oxime, préparée comme celle de la méthylundécénone, bout à 145° sous 14 $\frac{m}{m}$.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1905, t. 5, p. 950.

CONDENSATION DE LA MÉTHYLAMYL CÉTONE

Méthyl-6 Tridécénone-6-8



J'ai fait agir 1/3 de mol. de butylate bromomagnésien sur une molécule de cétone dans 125 gr. d'éther.

En laissant en contact pendant 4 à 5 jours, le rendement était en moyenne de 46 gr. de cétone éthylénique. Le cétol est en effet assez instable pour se déshydrater quand on essaye de le distiller, même sous un vide de 2 à 3 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Il donne naissance à la méthyl-6 tridécénone-6-8, liquide jaune, d'odeur faible, bouillant à 115° sous 4 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Analyse :

Matière = 0,2322 ; CO² = 0,6800 ; H²O = 0,2543.

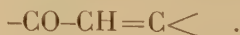
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁶ O
C %	79,87	80,00
H %.	12,25	12,38.

Constantes physiques :

$$d_4^{12} = 0,8510 \quad n_D^{12} = 1,4592.$$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 67,48.} \\ \text{Calculée : 66,39.} \end{array} \right.$

Exaltation due à la présence du système conjugué



Cette cétone n'a pas donné de semicarbazone et ne s'est pas combinée au bisulfite de soude.

Son oxime a été préparée comme celle de la méthyl-undécénone.

C'est un liquide visqueux, d'odeur désagréable, bouillant à 165° sous 12 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Dosage d'azote. — Matière = 0,2510.

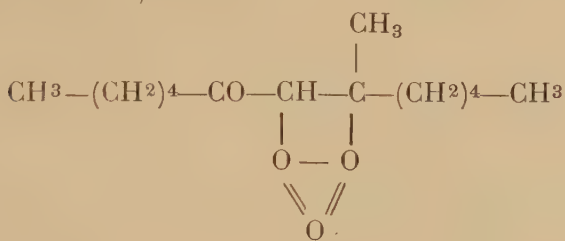
Volume de gaz lu sur l'eau à 16° : 14 cc.4 sous 738,7 $\frac{m}{m}$
à 19°.

N %.	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁷ ON
	6,47	6,22

Constitution. — Nous avons donné à la méthyl-tridécénone une formule qui permet d'expliquer l'exaltation que présente la réfraction moléculaire.

Nous avons contrôlé son exactitude en soumettant la cétone à l'action de l'ozone.

Celui-ci s'est fixé sur la liaison éthylnique en formant un ozonide,



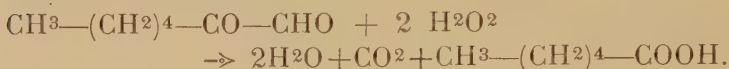
dont l'hydrolyse a donné de la méthylamylcétone, caractérisée par sa semicarbazone.

Nous avons opéré sur 5 gr. de cétone dissous dans 20 gr. d'acide acétique additionnés d'un centimètre cube d'eau distillée, de façon à combiner la formation et la décomposition de l'ozonide. Le mélange, placé dans des barboteurs refroidis par de la glace, fut soumis à l'action d'un courant d'oxygène ozoné, jusqu'à saturation par l'ozone.

Par addition de 100 cc. d'eau, nous avons séparé une couche huileuse jaunâtre, que nous avons fait réagir sur un mélange de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de soude en solution hydroalcoolique. Par chauffage de 2 heures au bain-marie à 50° il s'est formé une bouillie cristalline, que nous avons essorée, séchée entre des doubles de papier filtre et dissoute dans l'alcool absolu bouillant. Par refroidissement lent ont apparu de fins cristaux fondant à 123° au bain de mercure.

D'autre part, la méthylamylcétone a donné une semi-carbazone fondant à 123°. Ce point de fusion est mentionné également par MM. Moureu et Delange (1).

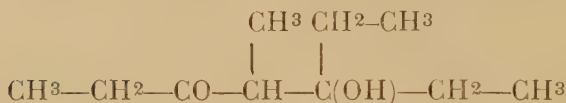
L'aldéhyde butylpyruvique, se formant aussi par hydrolyse de l'ozonide, n'a pu être caractérisé. Nous avons observé un dégagement d'acide carbonique pouvant provenir de son oxydation par l'eau oxygénée prenant naissance au cours de l'opération.



II. — CÉTONES SYMÉTRIQUES ALIPHATIQUES

CONDENSATION DE LA DIÉTHYLCÉTONE

Méthyl-4 Ethyl-3 Heptanolone-3-5



La condensation de cette cétone par les alcoolates magnésiens mixtes est plus difficile que celles des cétones méthylées. Elle dépend étroitement de la concentration de l'alcoolate dans le mélange cétone-éther. Quelle que soit la durée de contact elle ne se produit pas si cette concentration est trop faible.

Par action d'un tiers de molécule de butylate bromomagnésien sur une molécule (86 gr.) de cétone dans 80 gr. d'éther, nous avons obtenu en moyenne 7 gr. de cétol en 120 heures.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1901, t. 25, p. 422.

En élevant la quantité d'éther à 125 grammes, il ne s'en formait plus que 3 grammes.

En n'employant qu'un cinquième de mol. d'alcoolate, il ne se produisait rien, même en 220 heures.

La méthyl-4 éthyl-3 heptanolone-3-5 est un liquide incolore, presque sans odeur, bouillant à 105° sous 14 $\frac{m}{m}$.

Analyse :

Matière = 0,1987 ; CO² = 0,5075 ; H²O = 0,2083.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ²
C %	69,66	69,77
H %.	11,72	11,63

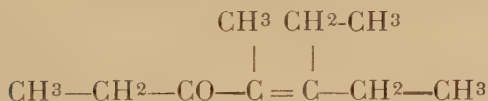
Ses constantes physiques sont :

$$d_4^{18} = 0,9175 \quad n_D^{18} = 1,4435.$$

Réfraction moléculaire	{ Trouvée : 49,75.
	{ Calculée : 49,84.

Elle se déshydrate sous l'action des halogènes et des acides en donnant la méthyl-4 éthyl-3 hepténone-3-5.

Méthyl-4 Ethyl-3 Hepténone-3-5



Cette cétone est un liquide jaune, d'odeur faible, bouillant à 92° sous 14 $\frac{m}{m}$, dont la constitution a été démontrée récemment par Ekeley et Carpentier (1).

Analyse :

Matière = 0,2728 ; CO² = 0,7775 ; H²O = 0,2885.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O
C %	77,73	77,92
H %.	11,83	11,69

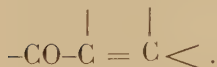
(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, t. 46, p. 446.

Constantes physiques :

$$d_4^{17} = 0,8515 \quad n_D^{17} = 1,4509.$$

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 48,68.} \\ \text{Calculée : 47,92.} \end{array} \right.$$

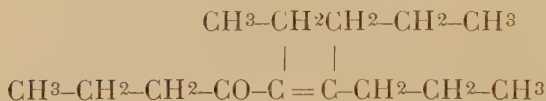
Exaltation due à la présence du système conjugué



Cette cétone n'a pas donné de dérivé caractéristique sous l'action de la semi-carbazide.

CONDENSATION DE LA DIPROPYLCÉTONE

Ethyl-5 Propyl-4 Nonénone-4-6



La cétone employée distillait de 142 à 143°. Elle ne contenait aucune trace de cétone combinable au bisulfite.

Sa condensation fut beaucoup plus lente que celle de la propione. En faisant agir un tiers de molécule de butyrate bromomagnésien sur 100 gr. de butyrone dans 80 gr. d'éther, nous avons obtenu en moyenne 4 gr. de produits de condensation en 3 jours. Cette quantité n'augmentait ensuite que très lentement : après 12 jours de contact elle n'était encore que de 5 grammes.

Ce résultat est cependant remarquable, puisqu'aucun autre agent n'a encore condensé cette cétone.

Le cétole se déshydratant partiellement au cours de sa rectification dans le vide, nous n'avons pu l'isoler à l'état pur. Par distillation sous la pression ordinaire avec un peu d'acide oxalique, il a donné par perte de H²O une cétone éthylénique, l'éthyl-5 propyl-4 nonénone-4-6, liquide jaune, d'odeur faible, bouillant à 224° sous 755 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse :

Matière=0,2886 ; CO²=0,8440 ; H²O=0,3105.

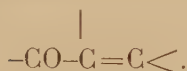
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁶ O
C %	79,77	80,00
H %.	12,03	12,38

Constantes physiques :

$$d_4^{11} = 0,8506 \quad n_D^{11} = 1,4569.$$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 67,22.} \\ \text{Calculée : 66,39.} \end{array} \right.$

Exaltation due à la présence du système conjugué

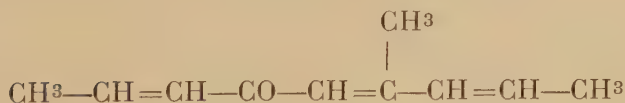


Nous n'avons pu préparer sa semi-carbazone.

III. — MÉTHYLCÉTONES α -ÉTHYLÉNIQUES

CONDENSATION DE L'ÉTHYLIDÈNE-ACÉTONE

Méthyl-4 Nonatriène-2-4-7 One-6



Nous avons utilisé les proportions suivantes : 60 gr. de cétone, un tiers de molécule de butylate bromomagnésien, 125 gr. d'éther.

Quand la condensation dure plus d'une heure, elle ne donne qu'une résine jaune transparente se décomposant par la chaleur. La résinification des cétones α éthyléniques est d'ailleurs un phénomène bien connu ; elle se

produit sous l'effet des agents les plus divers et serait due à la présence du groupe $-\text{CH} = \text{CH}-\text{CO}-$ (1).

En décomposant l'alcoolate un quart d'heure après son addition, nous avons obtenu des produits de condensation distillables (38 gr. en moyenne). Nous n'avons pu en isoler le cétol à l'état pur car il s'est déshydraté partiellement au cours de sa rectification sous pression réduite.

Déshydraté complètement par chauffage en présence d'une trace d'iode il a fourni, vraisemblablement, la méthyl-4 nonatriène-2-4-7 one-6, liquide jaune, d'odeur désagréable, bouillant à 102° sous 4 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse :

Matière = 0,2620 ; $\text{CO}_2 = 0,7665$; $\text{H}_2\text{O} = 0,2250$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$
C %	79,79	80,00
H %.	9,60	9,33

L'analyse élémentaire doit être faite le plus tôt possible après la préparation. Nous avons observé une diminution de la teneur en carbone sur une cétone préparée depuis deux semaines, par suite probablement de son oxydation par l'air.

Constantes physiques :

$$d_4^{12} = 0,9187 \quad n_D^{12} = 1,4871.$$

$$\text{Réfraction moléculaire} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 46,97.} \\ \text{Calculée : 46,99.} \end{array} \right.$$

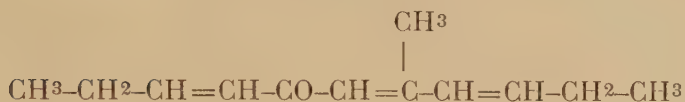
Il est bon de remarquer que la réfraction moléculaire de cette cétone et celle de la méthylundécatriénone, que nous décrivons plus loin, ne présentent pas l'exaltation que l'existence de plusieurs liaisons éthyléniques conjuguées pourrait provoquer. La méthyltridécatriénone décrite par MM. Grignard et Dubien présente la même anomalie.

(1) Herzog et Kreidel, *Zeits f. angew. Ch.*, 1922, t. 35, p. 465.

La méthylnonatriénone ne donne pas de combinaison bisulfitique ni de semicarbazone. En solution chloroformique elle absorbe à peu près la quantité de brome correspondant à trois doubles liaisons ; il se produit ensuite un dégagement d'acide bromhydrique.

CONDENSATION DE LA PROPYLIDÈNE-ACÉTONE

Méthyl-5 Undécatriène-3-5-8 One-7



Sa condensation s'effectue très vite et donne beaucoup de résines. Nous avons obtenu les meilleurs résultats en faisant agir pendant 10 minutes un tiers de molécule de butylate bromomagnésien sur 60 gr. de cétone dans 125 gr. d'éther.

Il n'a pas été possible de séparer le cétol pur, mais après sa déshydratation par l'iode nous avons isolé une cétone éthylénique : la méthyl-5 undécatriène-3-5-8 one-7, liquide jaune, d'odeur désagréable, bouillant à 120° sous 4 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et à 138° sous 18 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse :

Matière=0,2705 ; CO₂=0,8020 ; H₂O=0,2515.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O
C %	80,56	80,90
H %.	10,36	10,11

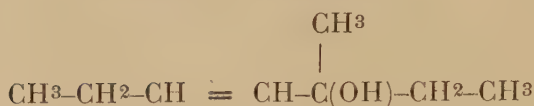
Constantes physiques :

$$d_4^{18}=0,9103 \quad n_D^{18}=1,4899.$$

Réfraction moléculaire	{ Trouvée : 56,54.
	{ Calculée : 56,22.

Elle possède les mêmes propriétés chimiques que son homologue la méthylnonatriénone.

Méthyl-3 Penténol-4-3



Au cours d'une étude sur la condensation de la propylidène-acétone par addition d'une faible quantité de bromure d'éthylmagnésium, nous avons isolée le méthyl éthyl α -buténylcarbinol, qui n'avait pas encore été préparé.

C'est un liquide incolore, d'odeur piquante, bouillant à 62° sous 15 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, se décomposant par distillation à la pression ordinaire.

Analyse :

Matière=0,1965 ; CO₂=0,5390 ; H₂O=0,2185

	Trouvé	Calculé pour C ₈ H ₁₆ O
C %	74,81	75,00
H %.	12,43	12,50

Ses constantes physiques sont :

$$d_4^{17} = 0,8477 \quad n_D^{17} = 1,4421.$$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 39,96.} \\ \text{Calculée : 40,20.} \end{array} \right.$

En solution chloroformique il absorbe la quantité de brome correspondant à la saturation d'une double liaison.

Il se déshydrate par chauffage avec l'anhydride acétique sans donner d'acétate.

CHAPITRE QUATRIÈME

SUR L'ACTION ÉNOLISANTE DES ALCOOLATES MAGNÉSIENS MIXTES

Ainsi qu'il est mentionné dans le chapitre précédent la condensation de la méthylisobutylcétone s'effectue difficilement sous l'influence des alcoolates magnésiens mixtes.

Nous avons pensé qu'elle pouvait être entravée par l'action émolisante de ces derniers, et nous avons pu justifier cette hypothèse.

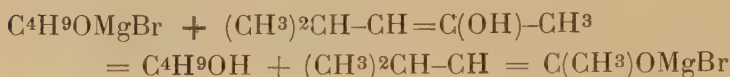
Nous avons en effet, mis en évidence l'action émolisante des alcoolates, et constaté leur décomposition par les émolates. Comme les émolates halogénomagnésiens qui prennent naissance sont peu actifs, ainsi que nous le montrerons dans la Troisième Partie de ce mémoire, c'est à leur formation qu'il faut probablement attribuer l'arrêt de la condensation.

ÉNOLISATION DE LA MÉTHYLISOBUTYLCÉTONE SOUS L'INFLUENCE DU BUTYLATE BROMOMAGNÉSIEN

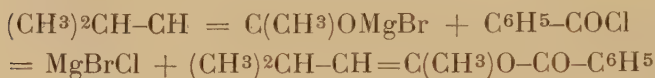
On traite 50 gr. de méthylisobutylcétone (1/2 mol.) par un tiers de molécule de butylate bromomagnésien, dans 60 gr. d'éther, pendant 70 heures. On ajoute 30 gr. de chlorure de benzyle et on chauffe le mélange à l'ébullition pendant 30 minutes. Après refroidissement on décompose au moyen d'une solution de chlorure d'ammonium, puis lave à l'eau pure.

Après avoir chassé l'éther on rectifie sous pression réduite. On obtient, de 105 à 110° sous 15 $\frac{m}{m}$, quelques grammes de triméthylnonénone, mais la fraction principale (20 gr.) bout à 123° sous 15 $\frac{m}{m}$. L'étude de ses propriétés montre qu'elle est constituée par du benzoate de la forme énolique de la méthylisobutylcétone.

La formation de cet éther-sel est rendue possible par la décomposition du butylate par l'énol.



On a alors :



Le benzoate de méthyl-2 penténol-3-4 est un liquide presque incolore, d'odeur agréable, bouillant à 123° sous 15 $\frac{m}{m}$.

Analyse :

Matière=0,2090 ; CO_2 =0,5845 ; H_2O =0,1505

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{O}_2$
C %	76,27	76,47.
H %.	8,05	7,84.

Ses constantes physiques sont :

$$d_4^{14} = 0,9706 \quad n_D^{14} = 1,4898.$$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 60,74.} \\ \text{Calculée : 59,82.} \end{array} \right.$

Exaltation due à la présence de $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CO}-$.

En milieu chloroformique, il absorbe rapidement 80% de la quantité de brome pouvant se fixer sur la liaison éthylénique.

Indice de saponification :

Matière = 1,9447.

Poids de KOH absorbé = 0,5228.

Indice trouvé = 266,8.

Indice calculé = 274,5.

Nous avons caractérisé les produits formés.

1° L'énol mis en liberté au cours de la saponification s'est tautomérisé sous l'influence de l'alcali en excès. La cétone, extraite à l'éther après le titrage, a été traitée par un mélange de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en solution hydroalcoolique. Après un jour de contact nous avons précipité par addition d'eau une semicarbazone soluble dans l'alcool, que nous avons purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante. Point de fusion : 132-133°.

Nous avons préparé la semicarbazone de la méthylisobutylcétone, elle fond à la même température. Ce point de fusion est également mentionné par M. Grignard (1).

2° L'acide benzoïque a été extrait à l'éther après décomposition de son sel de potassium par l'addition d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique.

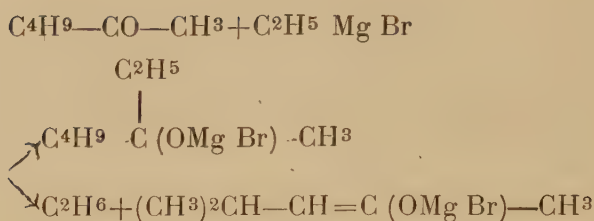
Par évaporation du solvant ont apparu des cristaux blancs, fondant à 120° et sublimables.

Pour compléter l'étude de ce benzoate, nous l'avons préparé selon un deuxième procédé.

MM. Bodroux et Taboury (2) ont montré que la méthylisobutylcétone s'énolise partiellement sous l'influence du bromure d'éthylmagnésium.

(1) *C. R.* 1902, t. 134, p. 851.

(2) *Bull. Soc. Chim.* 1909, t. 5, p. 812.



Nous avons préparé, selon leur technique, un mélange de méthyléthylisobutylcarbinolate et d'énolate bromo-magnésiens, sur lequel nous avons fait agir le chlorure de benzoyle.

Du mélange de benzoates nous avons extrait le benzoate d'énol, possédant bien les mêmes propriétés que le produit précédemment obtenu.

TROISIÈME PARTIE

Comparaison de l'Aptitude condensante de divers alcoolates magnésiens mixtes

Dès le début de nos travaux nous avons observé de grandes différences d'activité entre les divers alcoolates halogénomagnésiens. Il nous a paru intéressant d'en rechercher les causes.

Nous avons étudié l'influence de la nature de l'halogène, celle de la classe de l'alcool et celle de la grandeur du radical.

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HOLOGÈNE

Nous avons fait agir les butylates iodo-, bromo- et chloromagnésiens sur le butanal dans les conditions suivantes

Un dixième de molécule de l'alcoolate considéré, préparé dans 70 gr. d'éther, était additionné goutte à goutte d'une demi-molécule de butanal. Le mélange était maintenu à l'ébullition pendant 30 minutes par chauffage extérieur. Après refroidissement rapide par affusion d'eau froide sur le ballon, le contenu de ce dernier était versé dans une solution saturée de chlorure d'ammonium. La couche aqueuse était lavée deux fois à l'éther. La solution éthérée, lavée à l'eau jusqu'à élimination de toute trace d'ammoniacque, était séchée

par du sulfate de magnésium calciné. Les produits étaient ensuite isolés par des rectifications répétées.

Le butylate iodomagnésien a condensé 80 % de l'aldéhyde mis en œuvre, le butylate bromé 71 %, et le butylate chloré 65 %.

En opérant dans les mêmes conditions, le méthylate chloromagnésien a condensé 5 % et le méthylate iodé 67 % du butanal employé.

On peut donc affirmer que l'aptitude condensante croît des alcoolates chlorés aux alcoolates iodés.

Nous avons encore constaté que le butylate chloré donnait plus d'éther et moins de tributanal que le butylate iodé. La formation du butyrate d'éthyl-hexanediol étant plus difficile que celle du butyrate de butyle, on peut trouver dans cette comparaison une seconde preuve de l'infériorité de l'alcoolate chloré.

	Butyrate de butyle	Butyraldol	Butyrate d'éthylhexanediol
Butylate chloromagnésien	35 %	11 %	19 %
Butylate iodomagn.	22 %	8 %	50 %

INFLUENCE DE LA GRANDEUR DU RADICAL ALCOOLIQUE

Nous avons mis en évidence l'influence de la grandeur du radical alcoolique en comparant l'activité d'un certain nombre d'alcoolates primaires choisis parmi les plus simples.

Les expériences ont été effectuées en ajoutant une demi-molécule de butanal à un dixième de molécule d'alcoolate iodomagnésien dissous dans 160 gr. d'éther. Le mélange était porté à l'ébullition pendant 30 minutes, et les produits de condensation extraits de la manière habituelle.

Le méthylate iodomagnésien a condensé :

18 % de l'aldéhyde mis en œuvre, l'éthylate	20 %,
le propylate	78 %,
le butylate	80 %,
l'isoamylate	84 %,
le benzylate	81 %.

Les alcoolates chlorés ont donné des résultats plus caractéristiques encore. En milieu plus concentré que dans les expériences précédentes. 70 gr. d'éther au lieu de 160, le méthylate a condensé 5 % et le butylate 65 % du butanal employé.

L'aptitude condensante des alcoolates magnésiens mixtes augmente donc avec le poids moléculaire du radical alcoolique. Il est possible que ce résultat soit dû à un accroissement concomitant de leur solubilité dans l'éther.

En effet le méthylate chloromagnésien était très peu soluble dans le mélange réactionnel, tandis que le butylate se dissolvait complètement.

De même le méthylate et l'éthylate iodomagnésien, peu solubles, formaient un précipité ou une couche lourde non miscible, tandis que le propylate, le butylate, l'amylate et le benzylate donnaient un mélange homogène.

INFLUENCE DE LA CLASSE DE L'ALCOOLATE

Nous avons recherché si les alcoolates primaires étaient plus actifs que les alcoolates secondaires et tertiaires de même poids moléculaire.

Un dixième de molécule d'isopropylate iodomagnésien dans 70 gr. d'éther n'a pas condensé plus de 70 % d'une demi-molécule de butanal en 30 minutes. Le propylate donne un meilleur rendement : 78 %.

Un dixième de molécule de diméthyléthylcarbinolate iodomagnésien a condensé 77 % d'une demi-molécule de butanal en 30 minutes. Or l'isoamylate primaire en condense 84 % en milieu plus étendu.

Les alcoolates primaires paraissent donc plus actifs que les alcoolates secondaires et tertiaires. Cependant la différence est bien faible pour présenter quelque intérêt, et l'étude de la condensation de la méthylisobutyrcétone nous a montré qu'il ne fallait pas trop généraliser ces conclusions.

Cette cétone en effet se condense mieux sous l'influence du méthyléthylisobutylcarbinolate bromomagnésien que sous celle du butylate bromé. L'alcoolate tertiaire l'énolise peut-être moins que l'alcoolate primaire.

INFLUENCES PERTURBATRICES

Nous avons remarqué que les cétolates, les phénates et les énoates halogénomagnésiens, quoique solubles, étaient peu actifs. Ils condensaient difficilement les aldéhydes et l'acétone, et n'avaient pas d'action sur les autres cétones.

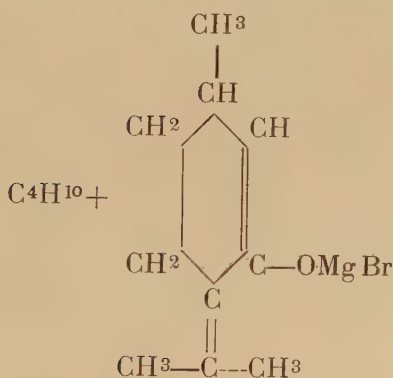
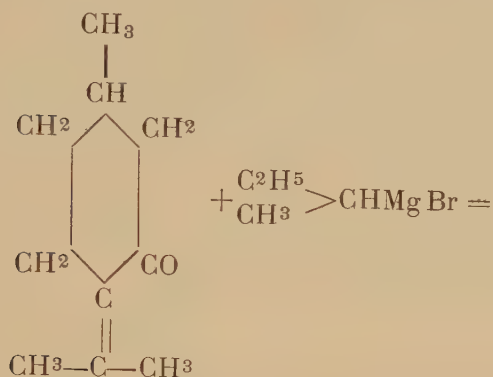
Nous avons fait agir sur la méthylpropylcétone (30 gr.) le dérivé magnésien mixte de son cétol (un huitième de molécule de méthyl-4 nonanone-6 olate-4 bromomagnésien dans 40 gr. d'éther). Bien que la concentration fût plus élevée que dans nos expériences sur la condensation de cette cétone par le butylate bromomagnésien il ne s'est rien formé en 64 heures.

Nous avons fait agir un dixième de molécule de triméthyl-2-4-8 nonanone-6 olate-4 bromomagnésien, sur une demi-molécule de butanal dans 70 gr. d'éther. Il en a condensé 42 %.

Un dixième de molécule de phénate iodomagnésien, dissous dans 70 gr. d'éther, agissant sur une demi-molécule de butanal en a condensé 28 % en 30 minutes. Dans les mêmes conditions opératoires les alcoolates iodés en C⁵ ou C⁷ en condensent 80 %.

Nous avons étudié l'action de l'énoate bromomagnésien dérivé de la pulégone, préparé selon la méthode de

MM. Grignard et Savard (1). On ajoute lentement la quantité théorique de pulégone à une solution étherée de bromure de butylmagnésium secondaire maintenue à l'ébullition. La quantité de carbure dégagée, mesurée après barbotage dans l'acide sulfurique, indique le rendement de la réaction. Il est voisin de 100 %.



Par action d'un tiers de molécule d'énolate bromo-magnésien sur deux molécules d'acétone dans 80 gr.

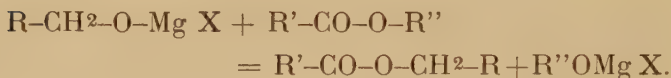
(1) *C. R.* 1924, t. 179, p. 1573.

d'éther, il s'est formé 15 gr. de diacétonalcool en 24 heures.

Dans les mêmes conditions un alcoolate simple, le tert. amylate bromomagnésien, par exemple, provoque la formation de 39 gr. de produits de condensation.

Les cétoles, les énols et les phénols ont un point commun : le caractère acide de leur hydroxyle. Il est probable qu'il faut attribuer à l'influence de cette acidité la faible activité de leurs dérivés halogénomagnésiens.

Stadnikoff (1) a déjà montré d'ailleurs que le phénate iodomagnésien ne se comporte pas comme les alcoolates ; il ne donne pas avec les éthers-sels la réaction de double décomposition :



Nous avons encore mesuré l'activité d'un glycolate, et nous avons remarqué qu'elle était proportionnellement moins intense que celle des alcoolates simples.

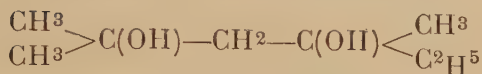
Nous avons fait agir un vingtième de molécule de diméthyl-2-4 hexanediolate-2-4 bromomagnésien sur une demi-molécule de butanal dans 70 gr. d'éther pendant 30 minutes. Il en a condensé 36 %.

Si les deux fonctions ne s'étaient pas gênées mutuellement, 1/20^e de mol. de glycolate en C⁸ eût donné les mêmes résultats qu'1/10^e de mol. d'alcoolate en C⁴, soit 70 %.

La présence d'un second hydroxyle, en β du premier, produit peut-être sur celui-ci le même effet que celle du groupe CO sur l'hydroxyle cétole.

(1) *Berichte*. 1924, t. 57, p. 1.

Diméthyl-2-4 Hexanediol-2-4



Nous l'avons préparé par action d'une molécule de diacétonalcool sur deux molécules un quart de bromure d'éthylmagnésium dans 400 gr. d'éther. Rendement : 73-75 %.

C'est un liquide incolore, visqueux, possédant une faible odeur de moisi, bouillant à 94-95° sous 5 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse :

Matière = 0,2310 ; CO_2 = 0,5575 ; H_2O = 0,2570

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$
C %	65,82	65,75
H %.	12,45	12,33

Ses constantes physiques sont :

$$n_D^{15} = 1,4437 \quad n_4^{15} = 0,9212.$$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvée : 42,08.} \\ \text{Calculée : 42,19.} \end{array} \right.$

CONCLUSIONS

I. — Nous avons montré que les alcoolates magnésiens mixtes condensaient les aldéhydes aliphatiques en donnant à la fois l'éther-sel, l'aldol et le produit de condensation éthérée d'une molécule d'aldol avec une molécule d'aldéhyde.

Leur action sur le benzaldéhyde provoque la formation de l'éther-sel exempt de benzoïne.

II. — Nous avons montré que les alcoolates magnésiens mixtes condensaient les méthylcétones aliphatiques en donnant des β -cétols tertiaires de duplication, dont on ne connaissait jusqu'alors que deux exemplaires : le diacétonalcool et la méthyl-3 heptanolone-3-5.

Cette propriété tout-à-fait remarquable permet d'instituer une bonne méthode d'obtention de ces corps. Les alcoolates magnésiens mixtes peuvent en effet, se préparer économiquement, en milieu éthéré, par action des halogénures de magnésium sur les alcoolates symétriques de ce métal.

Nous avons obtenu :

la méthyl-4 nonanolone-4-6,
la triméthyl-2-4-8 nonanolone-4-6
et la méthyl-5 undécanolone-5-7.

La déshydratation des β -cétols conduit à des cétones α -éthyléniques; nous en avons préparé quelques nouvelles :

la méthyl-5 undécénone-5-7,
la méthyl-6 tridécénone-6-8.

Nous avons étudié la constitution de cette dernière au moyen de l'ozone.

Dans les produits de condensation de l'acétone nous avons isolé un cétol éthylénique :

la diméthyl-2-6 heptène-5 olone-2-4.

III. — Les alcoolates halogénomagnésiens résinifient rapidement les méthyleétones α -éthyléniques. Nous avons pu néanmoins isoler les produits de déshydratation des cétoles de l'éthylidène et de la propylidène-acétone.

Ce sont : la méthyl-4 nonatriène-2-4-7 one-6,
la méthyl-5 undécatriène-3-5-8 one-7.

IV. — Nous avons montré que ces alcoolates étaient assez actifs pour condenser d'autres cétones que celles en $-\text{CO}-\text{CH}_3$; telles que la diéthyl-, et même la dipropylcétone.

Nous avons isolé le cétol de la première :

la méthyl-4 éthyl-3 heptanolone-3-5,

et le produit de déshydratation du cétol de la seconde :
l'éthyl-5 propyl-4 nonénone-4-6.

V. — Nous avons comparé l'action condensante de différents alcoolates magnésiens mixtes.

Nous avons montré que les alcoolates iodés étaient plus actifs que les alcoolates bromés, et ceux-ci plus actifs que les alcoolates chlorés.

Les alcoolates primaires sont en général plus actifs que les alcoolates secondaires et tertiaires.

L'activité des alcoolates croît aussi avec leur poids moléculaire.

Elle est plus ou moins atténuée quand l'hydroxyle alcoolique possède un caractère acide ; nous avons observé le fait dans le cas des cétoles, des énoles et des phénates.

VI. — Nous avons mis en évidence les propriétés énoisantes des alcoolates magnésiens mixtes, et préparé le benzoate de l'énol de la méthylisobutylcétone.

VII. — A l'occasion de ces recherches nous avons perfectionné les méthodes de préparation de l'éthylidène et de la propylidène-acétone.

Nous avons isolé le cétole de cette dernière :

l'hexanol-4 one-2.

Au cours de l'oxydation de l'hexanol-2 par l'air sur l'amianté argentée, nous avons observé son « dédoublement aldéhydique. »

CORPS NOUVEAUX PRÉPARÉS

	PIS D'ÉBULLITION	DENSITÉS	INDICES
Hexanol-4 one-2.	Eb15 = 83°	d ₄ ¹³ = 0,9639	n _D ¹³ = 1,4353
Ethyl-2 hexanediol-1-3.	Eb5 = 116°	d ₄ ¹⁵ = 0,9367	n _D ¹⁵ = 1,4535
Butyrate d'éthylhexanediol.	Eb15 = 148-149°	d ₄ ¹⁵ = 0,9473	n _D ¹⁵ = 1,4452
Diméthyl-2-6 heptène-5 ol-2 one-4.	Eb5 = 95-96°	d ₄ ¹⁵ = 0,9432	n _D ¹⁵ = 1,4577
Méthyl-4 nonanol-4 one-6.	Eb15 = 110°	d ₄ ¹⁵ = 0,9076	n _D ¹⁵ = 1,4424
Méthyl-5 undécanol-5 one-7.	Eb4 = 111°	d ₄ ¹⁶ = 0,8975	n _D ¹⁶ = 1,4445
Méthyl-5 undécène-5 one-7.	Eb16 = 120°	d ₄ ¹⁷ = 0,8472	n _D ¹⁷ = 1,4541
Oxime corresp.	Eb12 = 149-150°.		
Triméthyl-2-4-8 nonanol-4 one-6.	Eb3 = 99°.	d ₄ ¹¹ = 0,8962	n _D ¹¹ = 1,4427
Méthyl-6 tridécène-6 one-8.	Eb4 = 115°	d ₄ ¹² = 0,8510	n _D ¹² = 1,4592
Oxime corresp.	Eb12 = 165°		
Méthyl-4 éthyl-3 heptanol-3 one-5.	Eb14 = 105°	d ₄ ¹⁸ = 0,9175	n _D ¹⁸ = 1,4435
Ethyl-5 propyl-4 nonène-4 one-6.	Eb755 = 224°.	d ₄ ¹¹ = 0,8506	n _D ¹¹ = 1,4569
Méthyl-4 nonatriène-2-4-7 one-6.	Eb4 = 102°	d ₄ ¹² = 0,9187	n _D ¹² = 1,4871
Méthyl-5 undécatriène-3-5-8 one-7.	Eb4 = 120°	d ₄ ¹⁸ = 0,9103	n _D ¹⁸ = 1,4899
Méthyl Ethyl α-buténylcarbinol.	Eb15 = 62°	d ₄ ¹⁷ = 0,8477	n _D ¹⁷ = 1,4421
Benzoate de méthyl-2 pentène-3 ol-4.	Eb15 = 123°	d ₄ ¹⁴ = 0,9706	n _D ¹⁴ = 1,4898
Diméthyl-2-4 hexanediol-2-4.	Eb5 = 94-95°	d ₄ ¹⁵ = 0,9212	n _D ¹⁵ = 1,4437

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
--------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des Matières premières

CHAPITRE PREMIER. — Alcoolates magnésiens mixtes....	11
CHAPITRE II. — Aldéhydes	15
CHAPITRE III. — Cétones α -éthyléniques	19
CHAPITRE IV. — Cétones saturées.....	27

DEUXIÈME PARTIE

Etude des produits de condensation

CHAPITRE PREMIER. — Condensation des aldéhydes.....	35
CHAPITRE II. — Condensation des aldéhydes avec les cétones.....	47
CHAPITRE III. — Condensation des cétones.....	49
1 ^o Méthylcétones aliphatiques.....	53
2 ^o Cétones symétriques aliphatiques.....	66
3 ^o Méthylcétones α -éthyléniques.....	99
CHAPITRE IV. — Sur l'action émolisante des alcoolates magnésiens mixtes	73

TROISIÈME PARTIE

Comparaison de l'aptitude condensante de divers alcoolates magnésiens mixtes

Influence de la nature de l'halogène.....	77
Influence de la grandeur du radical alcoolique.....	78
Influence de la classe de l'alcoolate.....	79
CONCLUSIONS.....	85

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

ÉLECTROTITRIMÉTRIE

Lu et accepté :

Les Membres du Jury :

V. GRIGNARD,
R. LOCQUIN,
P. JOB.

Vu et approuvé :

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Lyon,
C. DEPÉRET.*

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 19 Mars 1926.

*Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Pour le Recteur et par délégation :
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
J. LÉPINE.*

